

071102

In cel de al VIII-lea an de apariție (1963) *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 VIII году издания (1963), *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходят 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 VIII-me année de publication (1963) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

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

491170 .

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1963

W. d. 225 64

CLUJ

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ—BOLYAI
ANUL VIII 1963

REDACTOR ȘEF:
Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTOR ȘEF ADJUNCT:
Acad. prof. ȘT. PÉTERFI

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 — T A R T A L O M

GH. MARCU, FL. BUȚURCĂ, Aplicarea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor β la sistemele : $PbO-Fe_2O_3$; $PbO-NiO$; $PbO-ZnO$; $Fe_2O_3-Al_2O_3$ și Fe_2O_3-C	7
GH. MARCU, M. TOMUȘ, Studiul comportării wolframaților și poliwolframaților la cromatografia pe hîrtie prin irigare cu solvenți organici cu ajutorul wolframului radioactiv 185	11
<u>A. OSTROGOVICH</u> , I. CĂDARIU, Incercări de benzoilare cu anhidridă benzoică a unor oxo—imino—triazine. Nota XLVII. Asupra triazinelor	19
I. CĂDARIU, T. GOINA, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (XIX). Cercetări spectrofotometrice în U.V. asupra aluminocitraților și aluminotartraților	27
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contribuții la determinarea complexometrică a anionilor (I). Determinarea fosfatului prin titrarea excesului de fier după precipitarea ca $Fe PO_4$	31
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contribuții la determinarea complexometrică a anionilor (II). Determinarea fosfatului prin titrarea Fe^{3+} din $FePO_4$	39
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contribuții la determinarea complexometrică a anionilor (III). Determinarea fosfatului prin precipitare ca $AlPO_4$	45
SOOS I., VÁRHELYI CS., SOMAY M., Adalékok a politionátok kémiajához (I). Kobalt (III)—amin—politionátok (Contribuții la chimia politionaților. Politionații kobalt (III)—aminici)	51
A. SOÓ, M. GIURGIU, I. CĂDARIU, Cercetări cromatografice asupra complecșilor bazei de crom	61
C. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, Studiul combinațiilor complexe cu derivați difenilici (VI). Combinații complexe cu p,p'—diamino—difenilmetan	75
C. LITEANU, I. CRIȘAN, G. RENCZ, Determinarea complexometrică a cromului prin retitrarea excesului de complexon cu $Co(NO_3)_2$ în prezență de sulfocianură și baze organice	85
C. LITEANU, I. CRIȘAN, V. ALBERT, Determinarea complexometrică a ceriului prin retitrarea excesului de complexon cu $FeCl_3$	89
E. FELSZECHY, E. STOICOVICI, L. NAGY, P. KRÖBL, L. LITERAT, M. ILIEȘ, Contribuțiuni la studiul argilelor coloidale din R.P.R. (VI). Date noi despre bentonita de la Orașul Nou (Reg. Maramureș)	95
C. LITEANU, I. CRIȘAN, F. GHEORGHE, Determinarea complexometrică a molidatului prin retitrarea excesului de complexon cu $FeCl_3$	107
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre	113
AL. SILBERG, Z. FRENKEL, L. CORMOȘ, Contribuții la studiul tiazolilor (VI). Asupra unor produși de condensare și reducere a 2—(p—nitrofenil)—4—formil—tiazolului	135
<u>Acad. I. TĂNĂSESCU</u> , C. ANGHEL, AL. POPESCU, Despre acridone (XXXII). Contribuțiuni la studiul izomerizării p—clor—C—fenil—antranililor în clor—acridone	141

СОДЕРЖАНИЕ

Г. МАРКУ, Ф. БУЦУРКЭ, Применение метода анализа посредством страже- ния излучений β на системах: $PbO-Fe_2O_3$; $PbO-NiO$; $PbO-ZnO$; $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и Fe_2O_3-C	7
Г. МАРКУ, М. ТОМУШ, Исследование поведения вольфраматов и поливоль- фраматов при бумажной хроматографии посредством ирригации с орга- ническими растворителями с помощью радиоактивного вольфрама 185	11
А. ОСТРОГОВИЧ , И. КЭДАРИУ, Попытки бензоилирования бензойным ангид- ридом некоторых оксоиминотриазинов	19
И. КЭДАРИУ, Т. ГОЙНА, Комплексы трёхвалентных металлов с органиче- скими гидроксикислотами. Спектрофотометрические исследования алюми- ноцитратов и алюминотартратов в УФ свете	27
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Л. ТРУЦА, К определению анионов комплексо- нометрическим методом (I). Определение фосфата титрованием избытка Fe после осаждения в виде $FePO_4$	31
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Л. ТРУЦА, К определению анионов комплексо- нометрическим методом (II). Определение фосфата посредством титрова- ния Fe^{3+} из $FePO_4$	39
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Л. ТРУЦА, К определению анионов комплексоно- метрическим методом (II). Определение фосфата осаждением в виде $AlPO_4$	45
ШООШ И., ВАРХЕИ Ч., ШОМАИ М., К химии полиитионатов (I). Полиито- наты кобальтгаминов	51
А. ШОО, М. ДЖУРДЖУ, И. КЭДАРИУ, Хроматографические исследования основных комплексов хрома	61
К.Г. МАКАРОВИЧ, А. ДОРУЦИУ, Исследования комплексных соединений с дифениловыми производными. Комплексные соединения с п-п-диамино- дифенилметаном	75
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Г. РЕНЦ, Комплексонометрическое определение хрома повторным титрованием избытка комплексона с $Co(NO_3)_2$ в присут- ствии родоната и органических оснований	85
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, В. АЛБЕРТ, Комплексонометрическое определе- ние церия повторным титрованием избытка комплексона с $FeCl_3$	89
Е. ФЕЛСЕГИ, Е. СТОЙКОВИЧ, Л. НАДЬ, Р. КРЭБЛ, Л. ЛИТЕРАТ, М. ИЛИЕШ, К исследованию коллоидных глин РНР (VI). Новые данные относительно бентонита из Орашул-Ноу (Область Марамуреш)	95
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Ф. ГЕОРГЕ, Комплексонометрические определе- ние молибдата повторным титрованием избытка комплексона с $FeCl_3$	107
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Разложение и образование комплексонов с помо- щью реакций замещения с реактивом, не участвующим в других равнове- сиях	113
А. ЗИЛБЕРГ, З. ФРЕНКЕЛ, Л. КОРМОШ, К исследованию тиазолов (VI). О некоторых продуктах конденсации и восстановления 2 (п-нитрофенил)-4- формилтиазола	135
Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ , Ч. АНГЕЛ, А. ПОПЕСКУ, Об акридолах (XXII). К исследованию изомеризации п-хлор-С-фенилантрацинов в хлоракри- донах	141

S O M M A I R E

GH. MARCU, FL. BUȚURCĂ, La méthode d'analyse par réflexion des radiations β , appliquées aux systèmes: PbO—Fe ₂ O ₃ ; Pb—NiO; PbO—ZnO; Fe ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ et Fe ₂ O ₃ —C	7
GH. MARCU, M. TOMUȘ, Étude du comportement des wolframates et polywolframates en chromatographie sur papier par irrigation avec des solvants organiques à l'aide du wolfram radioactif 185	11
A. OSTROGOVICH , I. CĂDARIU, Essais de benzoïlation de quelques oxo-imino—triazines à l'aide de l'anhydride benzoïque	19
I. CĂDARIU, T. GOINA, Complexes des métaux trivalentes avec les hydroxyacides organiques. Recherches spectrophotométriques dans l'U.V. sur les aluminocitrates et les aluminotartrates	27
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contributions à la détermination complexométrique des anions (I). Détermination du phosphate par titrage de l'excès de Fe après précipitation sous forme de FePO ₄	31
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contributions à la détermination complexométrique des anions (II). Détermination du phosphate par titrage du Fe ³⁺ à partir du FePO ₄	39
C. LITEANU, I. CRIȘAN, L. TRUȚA, Contributions à la détermination complexométrique des anions (III). Détermination du phosphate par précipitation sous forme d'AlPO ₄	45
SOOS I., VÁRHELYI CS., SOMAY M., Contributions à la chimie des polythionates (I). Polythionates cobalt—(III)—aminiques	51
A. SOÓ, M. GIURGIU, I. CĂDARIU, Recherches chromatographiques sur les complexes basiques de chrome	61
C. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, Étude des combinaisons complexes avec des dérivés diphenyliques (VI). Combinaisons complexes avec le p,p'—diaminodiphénylméthane	75
C. LITEANU, I. CRIȘAN, G. RENCZ, Détermination complexométrique du chrome par retitrage de l'excès de complexon avec du Co(NO ₃) ₂ en présence de sulfocyanure et de bases organiques	85
C. LITEANU, I. CRIȘAN, V. ALBERT, Détermination complexométrique du cerium par retitrage de l'excès de complexon avec de FeCl ₃	89
E. FELSZEGHY, E. STOICOVICI, L. NAGY, P. KRÖBL, L. LITERAT, M. ILIEȘ, Contributions à l'étude des argiles colloïdales de la R.P. Roumaine (VI). Nouvelles données sur la bentonite d'Orașul Nou (Rég. de Maramureș)	95
C. LITEANU, I. CRIȘAN, F. GHEORGHE, Détermination complexométrique du molybdate par retitrage de l'excès de complexon avec le FeCl ₃	107
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Décomposition et formation des complexonates par des réactions de substitution avec un réactif ne participant pas à d'autres équilibres	113
AL. SILBERG, Z. FRENKEL, L. CORMOȘ, Contributions à l'étude des thiazols (IV). Sur certains produits de condensation et de réduction du 2(p—nitrophényl)—4—formyl—thiazol	135
Acad. I. TĂNĂSESCU , C. ANGHEL, AL. POPESCU, Sur les acridones (XXXII). Contributions à l'étude de l'isomérisation des p.chlore—C—phényle—anthra—nyles dans le chlore—acridone	141

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

Main body of faint, illegible text, appearing to be several lines of a document or report.

Bottom section of faint, illegible text, possibly a conclusion or footer.



Small, illegible text or mark located to the right of the rectangular box.

Small, illegible text or mark located in the lower right area of the page.

APLICAREA METODEI DE ANALIZĂ PRIN REFLEXIA RADIAȚIILOR β
LA SISTEMELE: PbO—Fe₂O₃; PbO—NiO; PbO—ZnO; F₂O₃—Al₂O₃
ȘI Fe₂O₃—C

de

GHEORGHE MARCU și FLAVIU BUȚURCĂ

*Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie
din 15—16 aprilie 1961*

Dintre numeroasele aplicații ale radioizotopilor în analiza chimică, face parte și metoda de analiză prin reflexia radiațiilor β . Principiul acestei metode s-a expus în lucrările anterioare cu ocazia studierii sistemelor: Pb—Cu; Pb—Sn; Zn—Cd; Pb—PbO [1] și a soluțiilor de NaOH de diferite concentrații, pure și în amestec cu NaCl [2].

În ultimul timp R. A. Jirkovski [3] a elaborat o metodă rapidă pentru determinarea cenușii cărbunelui prin reflexia radiațiilor β . Același autor a elaborat și o metodă de determinare a cenușii prin absorbția radiațiilor β . Metoda însă este legată de asigurarea unei protecții înaintate la utilizarea lor. S-a dovedit rațională încercarea autorilor pentru determinarea cenușii cărbunelui, prin metoda reflexiei radiațiilor β , deoarece componenții principali ai cărbunelui sînt elemente cu număr atomic mic (C, H, O, N) iar cenușile conțin elemente cu număr atomic mai mare (Si, Al, Fe, Ca, Mg). Era deci de așteptat ca intensitatea radiațiilor β reflectate să depindă în mare măsură de conținutul în cenușă al cărbunelui. Drept sursă de radiații β s-a folosit un amestec în echilibru de ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y cu activitate de 20 mC, iar pentru înregistrare, un aparat de tipul camerei de ionizare cu amplificator în curent continuu.

În lucrarea de față s-au extins studiile la amestecurile de oxizi de elemente cu numere de ordine îndepărtate precum și la sistemul Fe₂O₃—C. Instalația folosită a fost o variantă a celei descrise de N. A. Bogdanov și B. F. Funke [4] compunîndu-se dintr-un contor Geiger-Müller pentru radiații β de tip STS-6 și o sursă β de ²⁰⁴Tl cu activitate de 15 mC.

(fig. 1). Probele folosite pentru trasarea curbelor de etalonare au constat din amestecarea oxizilor respectivi sub formă pulverulentă și pastilare. Toate curbele de etalonare s-au întocmit reprezentînd în abscisă procentul de oxid de element greu iar pe ordonată intensitatea radiației β - reflectate în puls/min.

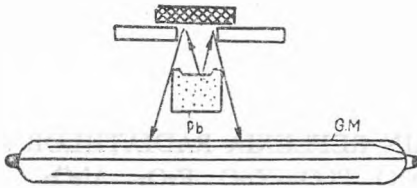


Fig. 1

diferența dintre vitezele de înregistrare între probele extreme fiind cuprinse între:

- 1713 puls/min în cazul $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 1644 puls/min în cazul $\text{PbO}-\text{NiO}$
- 1010 puls/min în cazul $\text{PbO}-\text{ZnO}$.

Același lucru se constată și din fig. 2 în care sînt date curbele de etalonare. Vitezele de înregistrare (puls/min) variînd în medie cu 171; 164 respectiv 101 puls/min pentru fiecare procent de oxid din amestec, pentru cele trei sisteme, rezultă că se pot face determinări cu o eroare cuprinsă între 0,1—0,2%.

2. O altă serie de experiențe s-au efectuat asupra sistemelor $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$. Rezultatele obținute (tabelul 2 și figura 3) stabilesc că se pot face determinări cu erori cuprinse între 5—10% în cazul sistemului $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ și cu erori de 2—5% în cazul sistemului $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$. Dată fiind importanța primului sistem pentru analiza rapidă a bauxitelor și a ultimului sistem în vederea determinării carbonului din fonte, vom continua studiul asupra lor spre a găsi noi condiții care să ridice sensibilitatea metodei.

În concluzie, aplicînd metoda de analiză prin reflexia radiațiilor β , se poate determina compoziția următoarelor amestecuri:

a) $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{PbO}-\text{NiO}$; și $\text{PbO}-\text{ZnO}$ cu mare precizie, eroarea de lucru fiind cuprinsă între 0,1—0,2%.

b) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$ cu eroare cuprinsă între 5—10% în primul caz și 2—5% în ultimul caz.

Tabelul nr. 1

Nr. probei	PbO	Fe_2O_3	Δ
	%	%	
1	0	100	8 235
2	20	80	8 580
3	40	60	8 918
4	60	40	9 266
5	80	20	9 605
6	100	0	9 948

Nr. probei	PbO	NiO	Δ
	%	%	
1	0	100	8 214
2	20	80	8 542
3	40	60	8 870
4	60	40	9 202
5	80	20	9 529
6	100	0	9 858

Nr. probei	PbO	ZnO	Δ
	%	%	
1	0	100	6 026
2	20	80	6 229
3	40	80	6 430
4	60	40	6 630
5	80	20	6 836
6	100	0	7 036

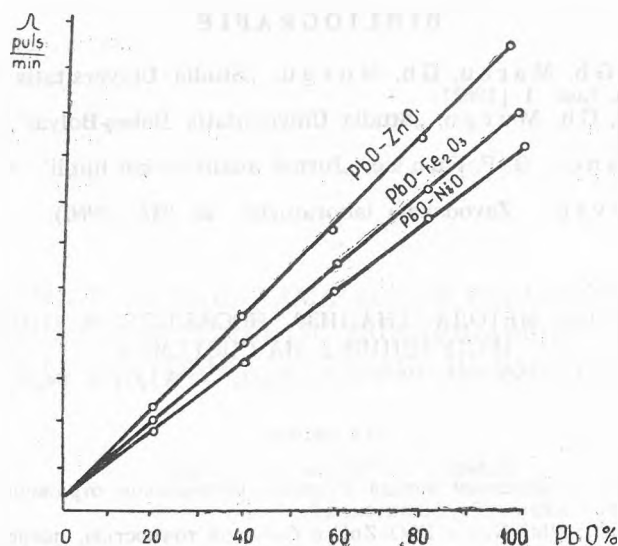


Fig. 2

Tabelul nr. 2

Nr. probei	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Λ
	%	%	
1	0	100	8 207
2	20	80	8 254
3	40	60	8 301
4	60	40	8 356
5	80	20	8 405
6	100	0	8 443

Nr. probei	Fe ₂ O ₃	C	Λ
	%	%	
1	0	100	15 530
2	20	80	15 685
3	40	60	15 841
4	60	40	15 995
5	80	20	16 151
6	100	0	16 306

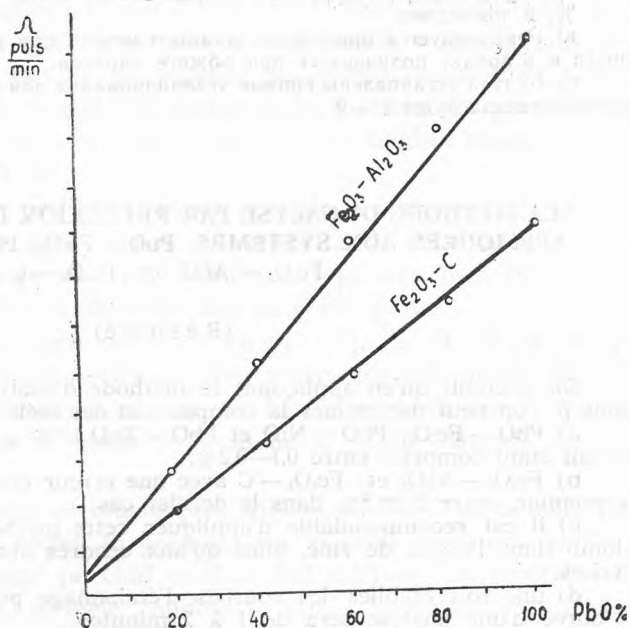


Fig. 3

c) Recomandăm aplicarea acestei metode la determinarea plumbului în oxidul de zinc și în cenușile de la prăjirea piritelor.

d) Odată stabilite curbele de etalonare, pentru sistemele date, durata unei analize va fi cuprinsă între 1—2 minute.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Gh. Marcu, Gh. Murgu, „Studia Universitatis Babeş-Bolyai“, Cluj, Chemia, fasc. 1 [1962].
2. Gh. Marcu, Gh. Murgu, „Studia Universitatis Babeş-Bolyai“, Cluj, Chemia, fasc. 1 [1963].
3. N. A. Bogdanov, B. F. Funke, „Jurnal analiticeskoi himii“, A. N. S.S.S.R., 9 55, (1955).
4. R. A. Jirkovski, „Zavodskaia laboratoria“, 26, 832, (1960).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ПОСРЕДСТВОМ ОТРАЖЕНИЯ
ИЗЛУЧЕНИЙ β НА СИСТЕМАХ:

$PbO-Fe_2O_3$; $PbO-NiO$; $PbO-ZnO$; $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ и Fe_2O_3-C

(Резюме)

Установлено, что применением метода анализа посредством отражения излучений β можно определить состав следующих смесей:

- а) $PbO-Fe_2O_3$; $PbO-NiO$ и $PbO-ZnO$ с большой точностью, погрешность работы будучи 0,1—0,2 %.
- б) $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и Fe_2O_3-C с погрешностью между 5—10%, в первом случае, и 2—5 %, в последнем.
- в) Рекомендуется применение данного метода при определении свинца в окиси цинка и в золах, полученных при обжиге пиритов.
- г) Будучи установлены кривые эталонирования для данных систем, длительность одного анализа будет 1'—2'.

LA MÉTHODE D'ANALYSE PAR RÉFLEXION DES RADIATIONS β ,
APPLIQUÉES AUX SYSTÈMES: $PbO - Fe_2O_3$; $Pb - NiO$; $PbO - ZnO$;
 $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ et $Fe_2O_3 - C$

(Résumé)

On a établi qu'en appliquant la méthode d'analyse par réflexion des radiations β , l'on peut déterminer la composition des mélanges suivants:

- a) $PbO - Fe_2O_3$; $PbO - NiO$ et $PbO - ZnO$ avec grande précision, l'erreur de travail étant comprise entre 0,1—0,2%;
- b) $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ et $Fe_2O_3 - C$ avec une erreur comprise entre 5 et 10% dans le premier, entre 2 et 5% dans le dernier cas;
- c) il est recommandable d'appliquer cette méthode à la détermination du plomb dans l'oxyde de zinc, ainsi qu'aux cendres obtenues lors du grillage des pyrites;
- d) une fois établies les courbes d'étalonnage pour les systèmes indiqués, la durée d'une analyse sera de 1 à 2 minutes.

STUDIUL COMPORTĂRII WOLFRAMAȚILOR ȘI POLIWOLFRAMAȚILOR LA CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE PRIN IRIGARE CU SOLVENȚI ORGANICI CU AJUTORUL WOLFRAMULUI RADIOACTIV 185

de

GH. MARCU și MINERVA TOMUȘ

La studierea wolframaților și poliwolframaților o contribuție importantă a adus-o metoda cromatografiei pe hîrtie și metoda electrocromatografică.

În felul acesta a fost posibilă studierea condensării wolframului de sodiu sub acțiunea acizilor tari [1] și organici [2], stabilitatea acizilor fosfo-și silicowolframic în funcție de pH [3], comportarea soluțiilor de parawolframat de sodiu sintetizat la rece [4], și la cald [5] și schimbul izotopic între izo- și hetero-policominații [6].

Pentru elucidarea unor probleme atît de speciale a fost necesară găsirea unor condiții de cromatografiere care să nu modifice pH-ul sistemelor studiate și în același timp să permită evidențierea și separarea netă pe cromatogramă a derivaților în funcție de clasa din care fac parte.

Pe baza lucrărilor efectuate de Souchay [7], de R. Ripan și colaboratorii [8], s-a stabilit că pentru a putea separa formele simple WO_4^{2-} de cele condensate, izopoliwolframați sau de hetero-poliwolframați, trebuie folosit ca solvent de irigare un electrolit și anume o soluție saturată de clorură de sodiu.

În adevăr, toate lucrările efectuate prin irigare cu NaCl au demonstrat justețea acestor observații. Astfel, în prezent, este posibilă separarea wolframului de izopoliwolframați: pe cînd wolframatul migrează cu frontul solventului avînd un $R_f \sim 1$, formele condensate rămîn la punctul de încărcare ($R_f \sim 0$).

Ulterior R. Ripan și Gh. Marcu [6] au elaborat o metodă de separare și între izo- și heteropolicominații folosind acid oxalic și clorură de potasiu. În acest fel se realizează migrarea izopolicominațiilor, la start rămînînd heteropolicominațiile.

După cum se vede, clorura de sodiu s-a dovedit un solvent de irigare excelent permițând stabilizarea izo- și heteropolicominațiilor și totodată separarea de-a lungul hîrtiei cromatografice.

De multe ori s-a ridicat problema folosirii solvenților organici în calitate de solvenți de irigare așa cum se obișnuiește în general în practica cromatografică.

În literatura de specialitate se găsesc un număr restrîns de lucrări în acest domeniu.

Astfel L. J. Csányi [9] a studiat condensarea molibdaților sub acțiunea ionilor de hidrogen folosind ca solvent de irigare un amestec de apă, alcool izopropilic și alcool etilic (40 : 30 : 30) reglînd pH-ul amestecului la 5,3 cu acid percloric.

M. J. N. Da Costa și R. A. G. Carvalho [10] au studiat comportarea la cromatografiere a borowolframaților și boromolibdaților în dezvoltanți cetonici acidulați cu H_2SO_4 (1 : 1) sau alcalinizați cu NH_4OH (1 : 1). Pe această cale autorii au stabilit că borowolframații se formează între $pH=1-10$ iar boromolibdații între $pH=0,6-12$.

A. V. Ablov și T. B. Konunova-Frid [11] au publicat un studiu asupra comportării heteropoliacizilor molibdenici, wolframici și vanadici avînd ca atom central fosforul și siliciul în următorii solvenți de irigare:

1. Alcool izoamilic, m-xilen, H_2O , acid acetic glacial (15 : 35 : 25 : 30).
2. Alcool izopropilic, H_2O , acid triclor-acetic (5 g), NH_4OH 20% (75 : 25 : 0,2).
3. Alcool izobutilic, alcool propilic, H_2O , NH_4OH 25% (20 : 40 : 31 : 1) și acidulare cu acid tricloracetic.
4. Tetraclorură de carbon, H_2O , acid acetic (5 : 1 : 1).
5. Alcool izobutilic, toluen (1 : 1).
6. Alcool butilic saturat cu apă.
7. Alcool butilic, H_2O , acid acetic (5 : 1 : 1).
8. Alcool izopropilic, alcool izobutilic, H_2O , NH_4OH 25% (40 : 20 : 39 : 1).
9. Alcool etilic, alcool izobutilic, H_2O , NH_4OH 25% (38 : 30 : 45 : 0,6).

Valorile R_f -urilor ce se obțin lucrînd cu hîrtie Whatman nr. 4 la 15—17°C sînt trecute în tabelul 1.

Cu ajutorul acestor solvenți de irigare s-a putut verifica puritatea heterocombinațiilor amintite.

Un studiu sistematic însă numai în solvenți organici nu s-a găsit descris în literatură.

Lucrarea de față și-a propus să urmărească în paralel comportarea wolframului de sodiu ($pH \sim 8,4$), a izopoliwolframului de sodiu obținut din condensarea wolframului de sodiu cu HNO_3 la $pH \sim 1,5$ și a acidului silicowolframic.

Experiențele au fost efectuate pe hîrtie Whatman nr. 1 la temperatura camerei folosind ca tip de cromatografie, cromatografia ascendentă. Derivații studiați au fost sintetizați cu wolfram radioactiv ^{185}W iar repartizarea lor

Tabelul nr. 1

Heteropoliacidul studiat	VALORILE Rf-URILOR									
	Solventul de irigare									
	1	2	3	4	5	6	7	8	6	
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,31	0,85							0,24 0,60	0,15 0,64
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,50	0,89				0,36		0,45		0,53
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		0,64	0,39	0,31	0,17	0,28				
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		0,76	0,45	0,34		0,38	0,31			
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,47	0,87								
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		0,70	0,43	0,33		0,31				
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$								0,14		
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$						0,15				
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$					0,11					
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$							0,37			
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,37	0,70						0,29		0,20

pe hîrtie cromatografică a fost urmărită cu un detector de radiații β , după care s-au construit curbele de variație a activității în funcție de lungimea hîrtiei cromatografice. Totodată s-au realizat benzile și în lumină ultraviolet cînd s-au putut localiza indivizii separați pe cromatogramă.

În calitate de solvenți de irigare s-au folosit solvenții cei mai uzuali, tipici cromatografiei și anume: cloroform, alcoolii etilic, propilic, butilic,

1. La irigare în cloroform (fig. 1) wolframatul și izopoliwolframatul rămân la punctul de încărcare; heteropoliacidul rămîne și el la punctul de încărcare.

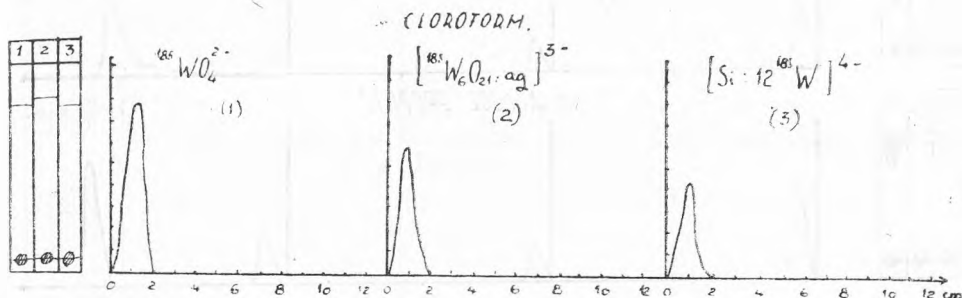


Fig. 1.

2. La irigare în alcooli (fig. 2) wolframatul și izopoliwolframatul rămîne permanent la punctul de încărcare pe cînd heteropoliacidul respectiv acidul silico-12-wolframic se comportă diferit și anume:

a) În alcool etilic, propilic și butilic se distribuie, astfel că cea mai mare parte migrează în apropierea frontului, Rf-urile avînd în general valori mari, iar o mică parte rămîne la punctul de încărcare.

b) În alcool amilic, izo-amilic și octilic se observă de asemenea o migrare a compusului însă în toate cazurile prezintă o cometă care ajunge pînă la punctul de încărcare; în ce privește Rf-urile acestea au valori scăzute.

3. În eter etilic și dioxan (fig. 3) toți derivații studiați rămîn practic la punctul de încărcare.

4. În acetatul de etil (fig. 4) wolframatul și izopoliwolframatul rămîn la punctul de încărcare iar heteropoliacidul se distribuie o parte în apropierea frontului, iar restul la punctul de încărcare.

5. În acetonă, acetilacetonă și metileticetonă (fig. 5) wolframatul nu migrează de loc; izopoliacidul migrează ușor, Rf-urile avînd valori scăzute, prezentînd comete, iar heteropoliacidul se distribuie parțial alături de frontul solventului, parțial rămînînd la punctul de încărcare.

In concluzie:

Din studiul făcut asupra comportării wolframului de sodiu, izopoliwolframului de sodiu și a acidului silicowolframic se constată că posibilitățile de separare a celor trei tipuri de combinații în solvenți organici sînt minime. Aceasta se datorește comportării identice a lor în unii solvenți sau tendinței de repartizare în două regiuni a heteropoliacidului. Aceste posibilități rămîn în urma celor pe care le oferă electroliții, în particular NaCl, care contribuie în același timp și la stabilizarea derivaților respectivi.

Totodată, din cauza solubilității relativ scăzute a derivaților amintiți în solvenții ce permit separarea lor, este necesară folosirea de cantități foarte

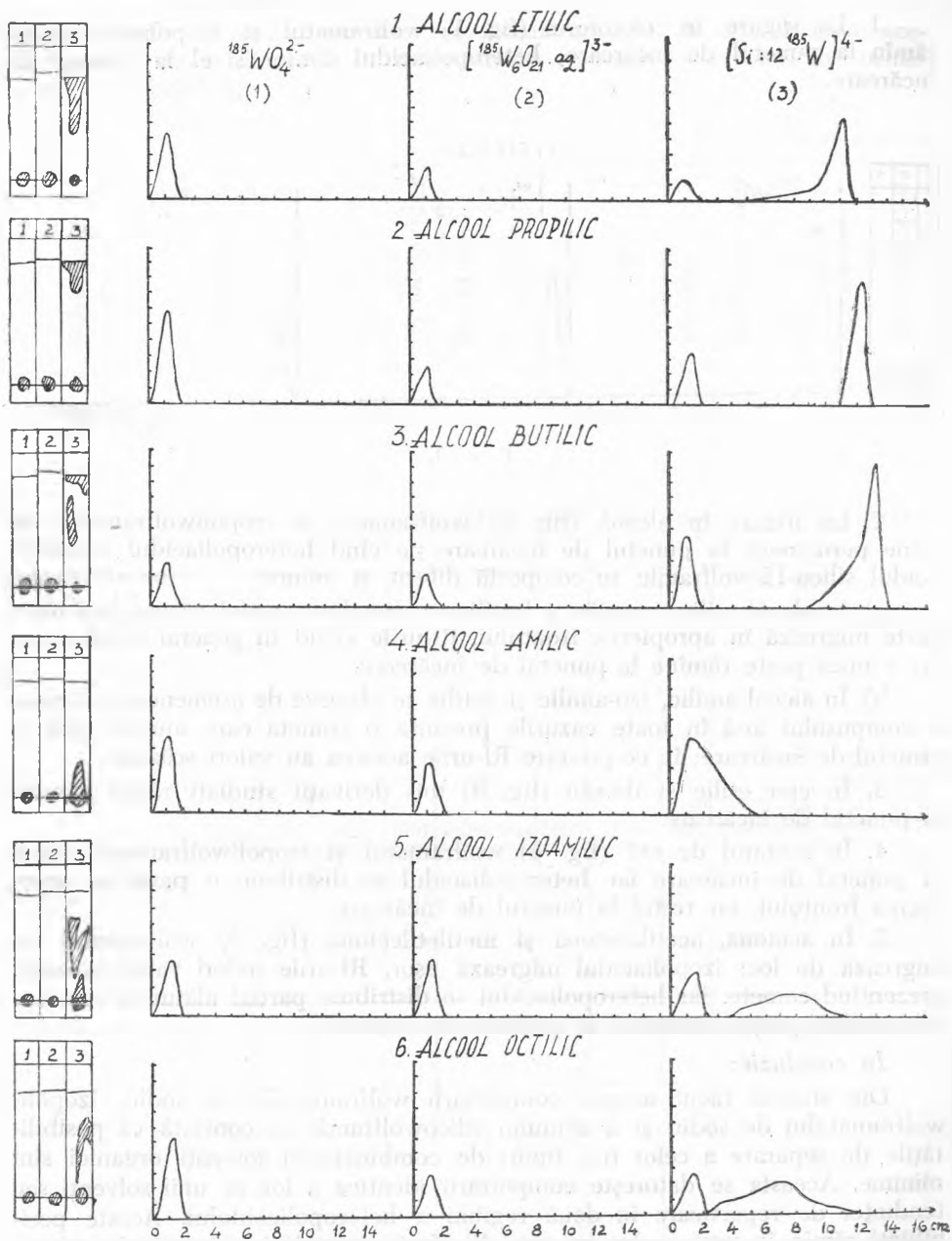


Fig. 2.

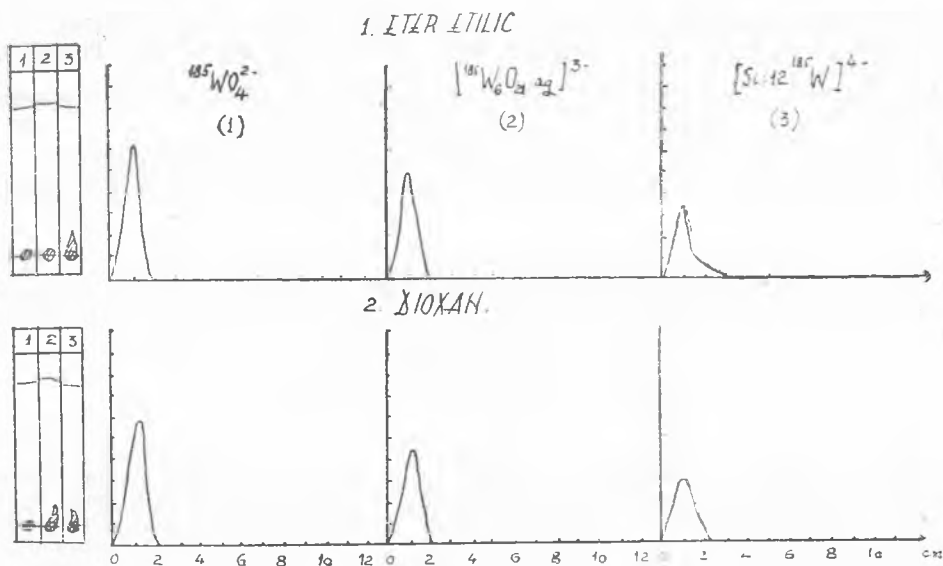


Fig. 3.

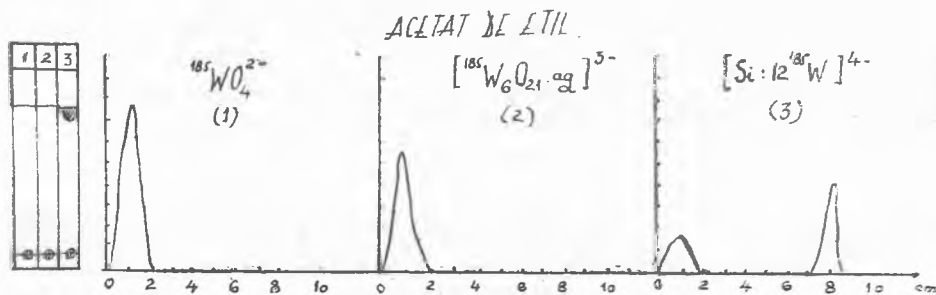


Fig. 4.

mici de substanță la încărcarea cromatogramelor, lucru care nu conduce întotdeauna la studierea proprietăților lor. Toate aceste comportări nu justifică întrebuințarea solventilor organici în calitate de solventi de irigare în cazul wolframaților și poliwolframaților.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și Gh. Marcu, „Studii cercet. chimie (Cluj)”, 1, 17 [1959].
2. R. Ripan și Gh. Marcu, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai”, Cluj, 37 [1961].
3. R. Ripan și Gh. Marcu, „Studii cercet. chimie (Cluj)”, 2, 201 [1959].
4. R. Ripan, Gh. Marcu și V. Neagu, „Studii cercet. de chimie (Cluj)”, 1, 27 [1959].
5. R. Ripan și Gh. Marcu, „Lucrările celei de a II-a Conferințe internaționale de energie atomică de la Geneva”, 1958, A/Conf. 15/P/1296.

6. R. Ripan și Gh. Marcu, „Studii cercet. chimie (Cluj)”, 2, 209 [1959].
7. P. Souchay, „Sbornik I. mezinárodního polarografického sjezdu v Praze”, 1, 237 [1951].
8. R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu, A. Mager, „Naturwissenschaften”, 15, 421 [1957].
9. L. J. Csányi, „Acta Chim. Acad. Sci. Hung.” 15, 257 [1958].
10. M. J. N. Da Costa, R. A. G. Carvalho, „J. Chromatogr.”, 1, 47 [1958].
11. A. V. Ablov, T. B. Konunova-Frid, „Jurn. neorg. himii”, 4, 579 [1959].

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТОВ И ПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ
ПРИ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОСРЕДСТВОМ ИРРИГАЦИИ С ОРГА-
НИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНОГО
ВОЛЬФРАМА 185

(Резюме)

Из исследования поведения вольфрамата натрия, изополивольфрамата натрия и кремневольфрамовой кислоты устанавливается, что возможности отделения трех типов соединений в органические растворители являются минимальными. Этот факт является результатом их идентичного поведения в некоторых растворителях или стремления распределения в две области гетерополикислоты. Эти возможности отстают от возможностей, представляемых электролитами, в частности NaCl, которые одновременно способствуют и стабилизации соответствующих производных.

Одновременно, из-за относительно пониженной растворимости упомянутых производных в растворителях, позволяющих их отделение, необходимо употребление весьма малых количеств вещества при зарядке хроматограмм — факт, который не всегда приводит к исследованию их свойств.

Все эти поведения не доказывают употребления органических растворителей в качестве ирригационных растворителей в случае вольфраматов и поливольфраматов.

ETUDE DU COMPORTEMENT DES WOLFRAMATES ET POLYWOLFRAMATES
EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER PAR IRRIGATION AVEC
DES SOLVANTS ORGANIQUES A L'AIDE DU WOLFRAM
RADIOACTIF 185

(Résumé)

De l'étude faite concernant le comportement du wolframate et de l'isopolywolframate de Na, ainsi que de l'acide silicowolframique, il ressort que les possibilités de séparer ces trois types de combinaisons en solvants organiques, sont fort restreintes. Ceci s'explique par leur comportement identique dans certains solvants ou bien par la tendance de répartition en deux régions qu'a l'hétéropolyacide. Lesdites possibilités restent en arrière de celles offertes par les électrolytes, en particulier le NaCl, lequel contribue en même temps à la stabilisation des dérivés respectifs.

De même, à cause de la solubilité relativement réduite desdits dérivés dans des solvants permettant leur séparation, il est nécessaire d'employer des quantités fort petites au chargement des chromatogrammes, ce qui conduit toujours au besoin d'étudier leurs propriétés.

Tous ces comportements ne sont pas de nature à justifier l'emploi des solvants organiques en tant que solvants d'irrigation, pour ce qui est des wolframates et polywolframates.

ÎNCERCĂRI DE BENZOILARE CU ANHIDRIDĂ BENZOICĂ A UNOR OXO-IMINO-TRIAZINE.

Nota XLVII asupra triazinelor
de

A. OSTROGOVICH și I. CĂDARIU

În lucrarea de față sînt redat rezultatele unor cercetări întreprinse înainte de 1940. Ele n-au putut fi publicate la timpul lor pentru că manuscrisul s-a rătăcit în anii războiului și a fost regăsit abia de curînd. Cum aceste rezultate n-au fost semnalate pînă astăzi de alți autori, credem că e oportună publicarea lor, chiar cu întîrziere.

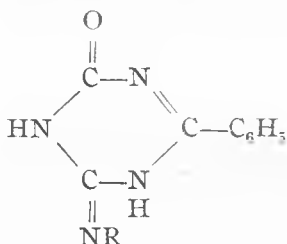
Scopul inițial al lucrării era ca pornind de la cîteva triazine simetrice-studiate de A. Ostrogovich și colaboratorii — să se obțină derivații benzoilici respectivi, încă necunoscuți în literatură. Cum metoda de benzoilare după Schotten-Baumann n-a dat rezultatele scontate, s-a recurs la benzoilarea prin topire directă a substanței cu anhidridă benzoică.

Procedeu folosit este următorul: Substanța fin pulverizată se încălzește cu anhidridă benzoică în mare exces (de ex. cantitatea înzecită) într-o eprubetă largă, scufundată într-o baie de ulei. Se ridică treptat temperatura, agitînd mereu cu un termometru, pînă ce substanța se solvă complet în topitura de anhidridă benzoică. Se ține încă 10—15 minute la temperatura la care s-a produs dizolvarea, sau una puțin superioară. Spre a evita reacțiile secundare de descompunere pirogenetică este indicat să se opereze la cea mai joasă temperatură posibilă, în genere în jur de 140°C.

Se lasă apoi să se răcească topitura, avînd grijă a o întinde pe pereții eprubetei sub formă de strat subțire, pînă e încă fluidă, spre a înlesni extracția ulterioară. După răcire se reia masa cu eter, sau alt solvent apropiat, care solvă anhidrida și acidul benzoic, lăsînd nedizolvat derivatul benzoilic.

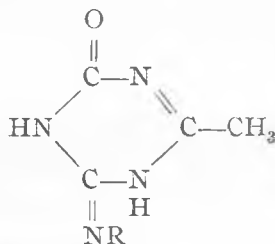
a) *Încercări cu 4-oxo-6-imino-2-fenil-tetrahidrotriazina I.* Dintre substanțele încercate, cea care se benzoilează mai lesne este oxo-imino-fenil-tetrahidrotriazina I, studiată anterior de A. Ostrogovich [1]. Substanța se solvă complet în anhidridă benzoică la temperatură relativ joasă. Astfel o probă de 0,5 g triazină și 10 g anhidridă dă o topitură omogenă deja la 130°C. După tratare cu eter rezultă 0,7 g monobenzoilderivat brut II. Randamentul este de peste 90%, deci transformarea decurge aproape cantitativ. Încercările de a obține un dibenzoilderivat, mărind cantitatea de anhidridă, prelungind operația, sau ridicînd temperatura, au rămas infructuoase. Se obține mereu monobenzoilderivatul II, cu un randament ceva mai scăzut, din cauza reacțiilor pirogenetice.

Produsul brut se poate recristaliza din acetonă, alcool, sau ester acetic; ori se precipită cu apă din mediu de acetonă. Se prezintă ca o masă sidefoasă, scînteietoare, formată din mici tăblițe care topesc net și fără descompunere la circa 229°C. (Toate punctele de topire din lucrare sînt necorectate.)



I R=H

II R=CO—C₆H₅



III R=H

IV R=CO—CH₃

V R=CO—C₆H₅

Substanța este practic insolubilă în apă, chiar la cald. Se solvă puțin în alcool la rece și ceva mai mult în acetonă; la cald e foarte solubilă în ambii solvenți. În ester acetic se solvă mai puțin și numai la cald.

Tratată cu alcalii se salifică și trece în soluție. Prin adaos de acid acetic reprecipită în masă.

Rezultatele microanalizei elementare corespund perfect cu formula C₁₆H₁₂O₂N₄:

	C %	H %	N %
Găsit	65,57	4,21	19,01
Calc. pt. C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₄	65,74	4,14	19,17

b) *Încercări cu 4-oxo-6-imino-2-metil-tetrahidrotriazina III.* Oxo imino-metil-triazina III a fost studiată anterior de A. Ostrogovich [2], care preparase între altele un derivat acetilic IV al acestei substanțe. Pentru a obține benzoilderivatul V, s-a procedat în modul indicat mai sus. Triazina începe să se solve la 120—130°C, iar dizolvarea e completă spre 140—145°C, dînd un lichid galben-brun. După răcire se extrage topitura cu eter, iar produsul brut e recristalizat din ester acetic, sau și mai bine din acetonă. Randamentul e totdeauna mult sub 50%.

Se obține astfel o substanță alb-gălbuie, ușoară și afînată, frumos cristalizată în lungi ace subțiri și împîslite. Este solubilă în alcool, îndeosebi la cald, și mai puțin în ester acetic sau acetonă. În apă se solvă numai prin încălzire, dînd un lichid care face ușor spumă și din care nu se depune nimic prin răcire. S-a produs evident o alterare a substanței, dar n-am putut identifica produșii de descompunere. Punctul de topire variază între 214—218°C de la o mostră la alta, fără să se poată decela analitic vreo impuritate în cantități notabile.

E interesant a compara derivatul benzoilic V cu derivatul acetilic IV. Acesta din urmă topește mai sus ($260-262^{\circ}$) și cu descompunere, astfel încât e necesar a lua precauțiuni speciale pentru a-i observa topirea; pe când benzoilderivatul topește ușor și net, dând un lichid gălbui.

Ca și acetilderivatul și triazina liberă, benzoilderivatul se solvă în alcalii, desigur după enolizare prealabilă. De asemenea se solvă repede în amoniac, cu colorație gălbuie. Prin acidulare cu acid acetic se capătă iarăși o soluție vâscoasă, care spumegă lesne și din care nu mai reprecipită substanța inițială.

Este remarcabilă solubilitatea în apă și alcool a benzoilderivatului V, pe când triazina III e practic insolubilă. Insolubilitatea se datorește probabil punților de hidrogen extramoleculare, ce se stabilesc între grupările imino și carbonil, căci dioxo- și diiminotriazinele respective sînt mult mai solubile. Prin benzoilarea grupării imino dispăre posibilitatea de a stabili aceste punți, iar ca urmare solubilitatea (și aciditatea) substanței sporește.

Rezultatele microanalizei elementare corespund formulei V.

	C %	H %	N %
Găsit	57,36	4,66	23,92
Calc. pt. $C_{11}H_{10}O_2N_4$	57,39	4,38	24,33

E interesant că dacă se reutilizează pentru sinteză anhidrida benzoică recuperată (impură și gălbuie), se produce o degradare mai profundă a triazinei, iar compusul V se împutinează pînă la dispariție. Degradarea se datorește probabil acidului benzoic sau altor impurități conținute în anhidrida deja întrebuințată. Cum în aceste condiții e necesar a încălzi mai sus pentru a atinge dizolvarea completă, probabil că și ridicarea de temperatură suplimentară joacă un anumit rol.

Așa de exemplu, pornind de la 3,6 g triazină și 31 g anhidridă recuperată nu se poate obține solubilizare completă decît dacă se adaugă încă 6 g anhidridă proaspătă și se încălzește la 160° . Se obține un lichid roș închis, cu fluorescență verde (în loc de galben-brun). După răcire și reluare cu un amestec de eter și eter de petrol, se recristalizează din alcool și ester acetic, decolorînd cu cărbune animal. În acest mod se pot separa două produse principale.

Unul este format din mici mameloane slab gălbui, solubile în apă și fuzibile peste $273^{\circ}C$. Studiul substanței a arătat că ea este identică cu dioxo-metil-triazina VI (p. t. $276-277^{\circ}C$). Punctul de topire ușor coborît și culoarea gălbuie se datoresc evident unor urme de impurități. Cercetarea substanței nu lasă însă nici o îndoială asupra constituției sale. Ea reduce clorura de aur la cald întocmai ca și substanța VI [3]. Rezultatele analitice corespund formulei $C_7H_5O_2N_3$, după cum se vede mai jos:

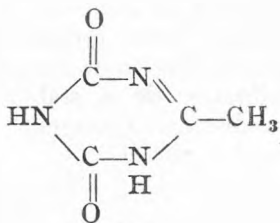
	C %	H %	N %
Găsit	37,85	4,20	32,36
Calc. pt. $C_7H_5O_2N_3$	37,80	3,97	33,06



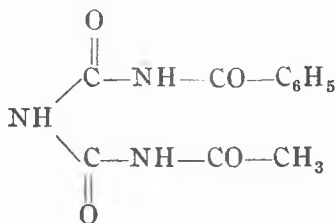
Apoi, potrivit așteptărilor, substanța dă un cloroplatinat $\text{PtCl}_6\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, al cărui conținut de platină concordă de asemenea cu formula:

Pt % găsit	26,39
Pt % calc.	26,52

Este evident că dioxo-triazina VI se obține din imino-oxo-triazina III prin înlocuirea grupării $\text{C} = \text{NH}$ din poziția 6 cu $\text{C} = \text{O}$, probabil sub acțiunea acidului benzoic.



VI



VII

În cantități mai mici se poate separa încă un produs din soluția în ester acetic, în care este mai solubil. După recristalizare din același solvent se obține o substanță frumos cristalizată, în mici tăblițe prismatice incolore, libere sau maclate polisintetic în formă de cruce.

Se dizolvă puțin în apă la rece, mai mult la cald, iar prin răcire se depun splendide ace lățite, cu luciu de sidex, care topesc la circa 190° și corespund formulei brute $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, după cum arată rezultatele analitice de mai jos:

	C %	H %	N %
Găsit	53,36	4,70	16,83
Calc. pt. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$	53,01	4,45	16,86

Cercetările întreprinse asupra acestei substanțe au dovedit că ea corespunde *benzoil-acetil-biuretilui VII*, pe care nu l-am găsit amintit în literatură nici înainte de 1940 și nici de atunci încoace.

Dovada constituției s-a făcut supunând substanța unei scindări cu amoniac alcoolic. Se obține în primul rînd biuret, identificat prin punctul de topire și prin reacția caracteristică, cu CuSO_4 și NaOH . Am descoperit cu acest prilej că reacția biuretilui se poate executa foarte bine, fără formarea unui precipitat supărător de hidroxid cupric, cu reactiv Fehling. Constatarea a mai fost făcută recent și de alți autori [4]. Scindarea amoniacală trebuie să mai dea benzamidă și acetamidă. Prima a fost identificată prin tratare cu reactiv Nessler. Se produce un precipitat alb, cristalin și dens, de benzamidă mercurică, identificată după punctul de topire. A doua a fost recunoscută numai prin îngălbenirea progresivă a reactivului Nessler, spre deosebire de benzamidă, dar în concordanță cu comportarea unei mostre de acetamidă pură, tratată în aceleași condiții.

Dovada decisivă a constituției a fost adusă prin sinteza benzoil-acetil-biuretelui. La sugestia lui G. Ostrogovich, am pornit de la benzoil-biuret, deja cunoscut în literatură, care a fost acililat la rece prin tratare cu anhidridă acetică și o picătură de SO_4H_2 concentrat. Se obține direct o substanță frumos cristalizată, topind la $190\text{--}192^\circ$ și care recristalizată din apă dă cristalele sidefii amintite mai sus.

Compoziția produsului sintetic este identică cu a substanței precedente. Așa de pildă o analiză de azot dă:

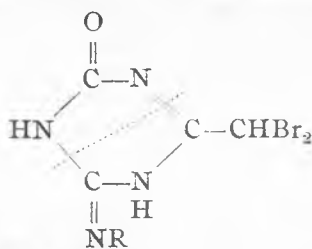
Găsit	N : 16,79 %
Calc. pt. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O N}_3$	N : 16,86 %

În acest mod s-a demonstrat prin sinteză că avem de-a face tocmai cu substanța VII. De altfel prin aceeași metodă de acilare, G. Ostrogovich a putut obține și diacetyl-biuretul simetric [5].

Formal geneza benzoil-biuretelui se poate explica prin aditia unei molecule de acid benzoic la dubla legătură a substanței VI, urmată de deschiderea ciclului triazinic, adică printr-o reacție contrară celei de ciclizare prin care a fost obținută triazina VI [3]. Mecanismul intîm după care decurge acest proces nu poate fi dat însă pe baza numai a datelor de care dispunem. Ar fi fost interesant de a realiza deschiderea ciclului pornind și direct de la substanța VI.

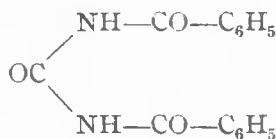
În orice caz de la benzoil-acetyl-biuret prin condensare cu NaOH 10%, G. Ostrogovich a obținut 2,4-dioxo-fenil-tetrahidrotriazina [5].

c) *Încercări cu 6-imino-4-oxo-2-dibrommetil-tetrahidrotriazina VIII.* Prin bromurarea imino-oxo-metil-triazinei III, A. Ostrogovich a preparat încă de mult derivatul dibrommetilic VIII [1].



VIII R = H

IX R = $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$



X

De la acesta nu se putuse obține vreun acil-derivat. Pe de altă parte, prin benzoilarea grupării imino speram să o protejăm suficient pentru ca ea să nu reacționeze atunci cînd tratăm substanța cu hidroxilamină, spre a transforma dibrom-derivatul în monoxima corespunzătoare [6]. De aceea ne-am pus problema să preparăm benzoil-derivatul IX prin acțiunea anhidridei benzoice asupra compusului VIII.

Așteptările noastre au fost însă înșelate, întrucît în aceste condiții dibrom-derivatul VIII suferă o degradare profundă.

O probă de 2 g dibrom-derivat VIII se încălzește treptat cu 20 g anhidridă benzoică. Dizolvarea completă se produce pe la 150°, iar topitura devine roșie-brună, cu fluorescență verde, și degajă miros de bromură de benzoil. După răcire se extrage cu un amestec de eter și eter de petrol, deoarece în faza mixtă — eter + anhidridă benzoică + acid benzoic — produșii de reacție se solvă complet.

Din produsul brut s-a putut izola — în cantități ceva mai mari — o singură substanță, prin recristalizare din acetonă sau ester acetic, ori prin precipitare cu apă din soluția acetonică. Se obțin astfel prisme albe subțiri, care dau o masă afnată și foarte ușoară. Punctul de topire este extrem de variabil de la o probă la alta, după mărimea cristalelor și viteza de încălzire, deși analitic nu se poate depista vreo impuritate. Cele mai multe mostre pe care le-am avut în mîna topeau la 216,5—219,5°C.

Determinările microanalitice au arătat că substanța nu conține nici urmă de brom și corespunde formulei brute $C_{15}H_{12}O_3N_2$, după cum arată datele de mai jos:

	C%	H%	N%
Găsit	67,18	4,70	10,49
Calc. pt. $C_{15}H_{12}O_3N_2$	67,16	4,51	10,44

Formula brută și proprietățile substanței corespund perfect cu *dibenzoil-ureea X*, de mult cunoscută în literatură. Așa bunăoară punctul de topire dat de diverși cercetători variază între 203 și 222°C [7].

Constituția a fost demonstrată scindînd din nou substanța cu amoniac alcoolic la cald. După o acțiune de scurtă durată s-a obținut monobenzoil-uree, cristalizată în plăci, pe cînd dibenzoil-ureea se prezintă sub formă de prisme aciculare. Prelungind acțiunea amoniacului și evaporînd la sec, s-a putut recunoaște în reziduu benzamida, care cu reactivul Nessler dă precipitatul caracteristic de benzamidă mercurică. S-a identificat apoi ureea, sub formă de azotat greu solubil și cu ajutorul reacției Schiff de culoare pentru uree [8].

Se vede că în condițiile sintezei ciclul triazinic se rupe complet, după linia punctată, iar jumătatea din stînga (ureidică) a moleculei trece final în dibenzoil-uree. Probabil că mecanismul acestei degradări pirogenetice este complicat și întrucît nu avea legătură cu cercetările noastre, nu l-am urmărit mai de aproape.

BIBLIOGRAFIE

1. Ostrogovich A., „Bul. Soc. de științe, București”, [1905], nr. 3—4.
2. Ostrogovich A., „Gazz. chim. ital.” 39 (I), 540 [1909].
3. Ostrogovich A., „Gazz. chim. ital.” 44 (II), 562, [1914].
4. Ostrogovich G., Bacaloglu R., „Studii și cerc., Timișoara”, 3—4, VII, 277 [1960].

5. Ostrogovich G., Cercetări nepublicate.
6. Ostrogovich A., Cădăriu I., „Gazz. chim. ital.” 71, 505, 516, 524 [1941].
7. Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, IV. Aufl., Bd. III, Berlin.
8. Meyer H., *Nachweis und Bestimmung organischen Verbindungen* [1933], 147, Berlin.
9. Rapoport L., Smolin E. M., *S Triazines and Derivatives*, 1957, New-York.
10. Cădăriu I., *Teză de doctorat* [1938], Cluj.

ПОПЫТКИ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЙНЫМ АНГИДРИДОМ НЕКОТОРЫХ ОКСОИМИНОТРИАЗИНОВ

(Резюме)

Авторы сообщают результаты неизданных попыток, произведенных ещё до 1940 г., относительно бензоилирования триазиновых соединений I, III и VIII посредством плавления с бензойным ангидридом.

В этих условиях, первое вещество чётко образует монобензойловое производное II, изолированное и охарактеризованное.

От вещества III был также получен монобензойловый производный V. Если бензойный ангидрид, рекуперированный и загрязненный, снова используется для синтеза, устанавливается, однако, постепенное разложение молекулы, приводящее сначала к получению диоксотриазина VI, — посредством замещения иминно-полуядерной группировки карбонилем, — а в конце открывается триазиновый цикл и получается бензоил-ацетил-биурет VII. Последнее вещество не было известно до времени синтеза.

В этих условиях, вещество VIII не может быть бензоилировано, потому что его молекулы сильно разлагаются, и из продуктов разложения лишь дибензоил-мочевина X была изолирована и охарактеризована.

ESSAIS DE BENZOYLATION DE QUELQUES OXO-IMINO-TRIAZINES A L'AIDE DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE

(Résumé)

Les auteurs publient les résultats de quelques essais inédits, effectués déjà avant 1940, sur la benzylation des composés triaziniques I, III et VIII par fusion avec l'anhydride benzoïque.

Dans ces conditions, la première de ces substances donne nettement le dérivé monobenzoyle II, isolé et caractérisé.

De même, à partir de la substance III, un dérivé monobenzoyle V a été obtenu. Par contre, quand pour la synthèse on emploie l'anhydride benzoïque récupéré et impur, on constate que la molécule est progressivement dégradée. Ceci conduit d'abord, par suite du remplacement du groupe imino seminucéaire par le carbonyle, à la dioxytriazine VI; enfin le cycle triazinique s'ouvre et l'on obtient la benzoyle-acétyle-biuret, substance inconnue à la date de la synthèse.

La substance VIII ne peut être benzoylée dans ces conditions, car elle subit une dégradation profonde. Parmi les produits de décomposition seule la dibenzoyle-urée X a été isolée et caractérisée.



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

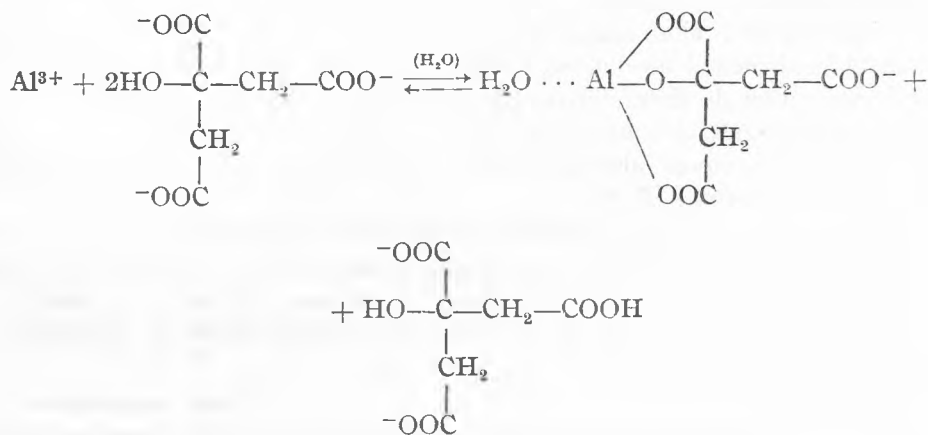
Cercetări spectrofotometrice în U. V. asupra aluminocitraților
și aluminotartraților

de

I. CĂDARIU și T. GOINA

Urmărirea reacției ionului Al^{3+} cu tartratul de sodiu în mediu acid pe cale spectrofotometrică [1] a confirmat formarea în soluție a unui complex aluminotartric în raportul 1T:1Al, după o schemă de reacție propusă anterior [2]. Relativ la reacția cu citratul de sodiu, pe bază de măsurători termice [2] am admis ca posibile două scheme de reacție cu formarea aceluiași compus solubil în raportul 1 Ci : 1 Al.

Măsurătorile de absorbție în U. V. ($\lambda = 2370 \text{ \AA}$) pentru soluții echimolare de $AlCl_3$ și citrat neutru de sodiu, arată un maxim net în curba extincției (fig. 1), la raportul molar 2 Ci : 1 Al, făcând plauzibilă schema de reacție:



S-au făcut două serii de măsurători, pentru concentrațiile 0,1 m (a) și 0,25 m (b); la concentrația 0,1 m s-a folosit o cuvă de grosime 2 cm iar la concentrația de 0,25 m cuva de grosime 0,5 cm.

Compusul aluminocitric este formulat ca un chelat tridentat, pe baza determinărilor termice [2] și în acord cu faptul menționat în literatură că

anionul citric formează cu multe metale chelați tridentati [3, 4]. La titrarea potențimetrică [5] am constatat însă că în prezența unui exces de citrat se titrează cu NaOH doi echivalenți acid pentru fiecare atomgram de aluminiu angajat, ceea ce arată că la pH-ul 8...9 unul din cele două cicluri se deschide, astfel că 2 din cele 3 valențe ale ionului Al^{3+} devin titrabile cu bază, rezultând compusul bidentat:

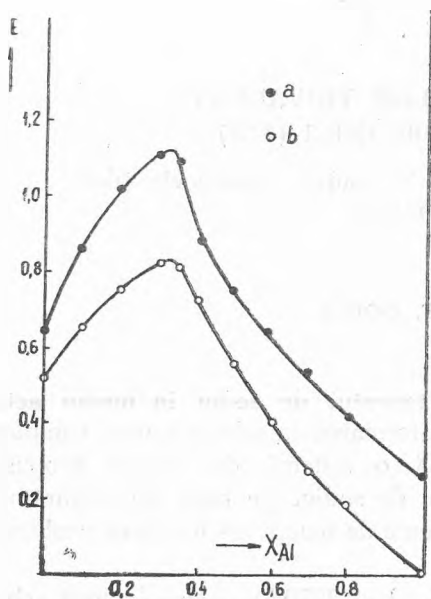
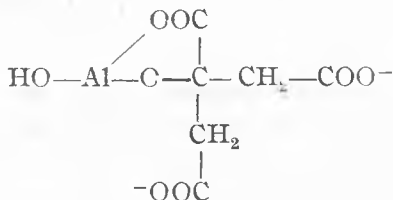


Fig. 1



Menționăm că o soluție de $AlCl_3$ + citrat de sodiu în proporția 2 Ci : 1 Al are un pH = 4,5 (domeniu de concentrație 0,1—0,5 m); chiar soluțiile cu exces mare de citrat (peste

10 moli) au un pH < 6, deci în mediu relativ acid este probabilă formarea complexului tridentat.

Interacțiunea aluminiului cu hidroxianioni organici este relativ puțin studiată în domeniul alcalin, or, tocmai acest domeniu suscită interes atunci când este vorba de determinarea alcalimetrică a aluminiului în prezență de agenți sechestranti. Am arătat deja că în mediu puternic alcalin (pH = 13), se formează compuși aluminotartrici, cu participarea grupărilor alcoolice ale radicalilor tartrici [2, 6].

În studiul de față se cercetează comportarea soluțiilor alcaline de săruri de aluminiu când sînt tratate cu citrat sau tartrat de sodiu, urmărind absorbția în U. V., pentru soluții echimolare. Sarea de aluminiu folosită a fost $AlCl_3$, la care se adaugă un exces de NaOH, obținîndu-se astfel soluții de aluminat cu raport caustic mai mare decît unu (pH ~ 13).

În reacția cu citratul de sodiu, nu am surprins abateri apreciabile ale extincției față de aditivitate, în timp ce cu tartratul de sodiu curba extincției

atestă un maxim pentru raportul molar 4 T : 1 Al (fig. 2). S-a reprezentat în același grafic atât curba experimentală (a) cât și cea a diferențelor (b). Curba prezintă schimbare de pantă în jurul raportului 1 T : 1 Al, dar extrapolarea porțiunilor extreme liniare conduce la raportul 4 T : 1 Al.

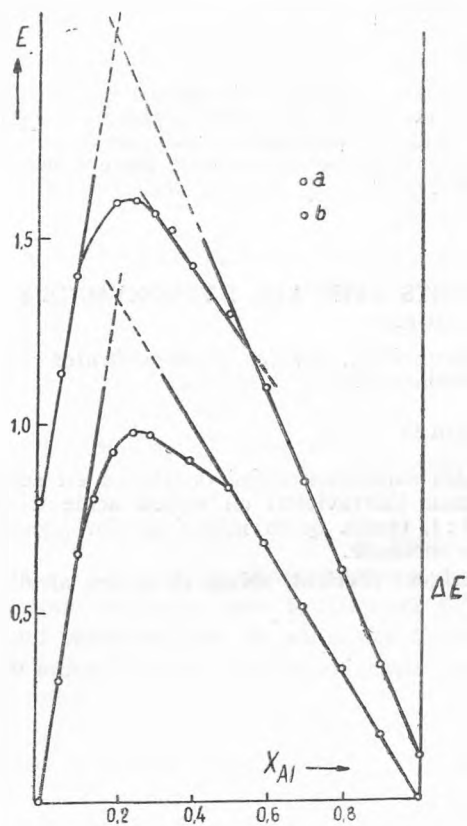
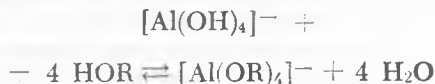


Fig. 2

Măsurătorile s-au efectuat la lungimea de undă $\lambda = 2390 \text{ \AA}$, pe soluții de concentrație 0,5 m, cu ajutorul spectrofotometrului universal Zeiss VSU1, prevăzut cu o fotocelulă MQVS și cuve de cuarț de grosime 1 cm. Absorbția sării de aluminiu este aici neînsemnată. Comparăția s-a făcut față de apă distilată.

Acest nou rezultat experimental ne îndreptățește să afirmăm că în mediu puternic alcalin se produce o substituție în sfera de coordonare a ionului $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ între grupările OH^- și cele alcoolice OR^- ale radicalului tartric, după schema :



S-ar părea că substituția merge chiar pînă la capăt, în care caz ionul complex poartă de fapt sarcina 9^- .

Cu ionul citrat nu se decelează un asemenea efect, după cum n-a fost decelat nici prin măsurători calorimetrice.

BIBLIOGRAFIE

1. Cădăriu, I., Niac, G. și Oniciu, L., „Studii și cercet. chimie (Cluj)”, 1, 77 [1961].
2. Cădăriu, I. și Goina, T., „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, *Chemia*, [1961], I, 2, 25.
3. Smith R. L. *The Sequestration of Metals*, Chapman et Hall, London [1959].
4. Botelsky, M. și Heitner, C., „Bull. Soc. Ch. Fr.”, 7, 8, 494 [1951].
5. Cădăriu, I., Goina, T. și Oniciu, L., „Studia Univ. Babeș-Bolyai” *Chemia* [1962], 2, 81.
6. Cădăriu, I. și Goina, T., „Studia Univ. Babeș-Bolyai” *Chemia*, 9, [1958].

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ.

Спектрофотометрические исследования алюминоцитратов и алюминотартратов в УФ свете

(Резюме)

Исследуются алюминоцитратные комплексы посредством измерений поглощения в УФ свете, и устанавливается, что в кислотной среде образуется, вероятно, тридекатное хелатное соединение 1:1. В щелочной среде не проявляется этим путём ни одного кажущегося действия. Взамен, в алюминотартратных смесях отмечено, даже в щелочной среде, образование соединения 4 T : 1 Al.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES

Recherches spectrophotométriques dans l'U.V. sur les aluminocitrates et les aluminotartrates

(Résumé)

Les auteurs étudient la formation des complexes aluminocitriques en solution, à l'aide de mesures d'absorption dans l'ultraviolet: en milieu acide il se forme un composé chélatique tridenté 1:1, tandis qu'en milieu alcalin aucune action apparente n'est décelée par cette méthode.

Par contre les mélanges aluminotartriques révèlent, même en milieu alcalin, la formation d'un composé 4 T : 1 Al.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ANIONILOR (I)

Determinarea fosfatului prin titrarea excesului de fier
după precipitarea ca FePO_4

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, LUCIA TRUȚA

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

Întrucît anionii nu pot fi titrați direct cu complexoni, pînă în prezent toate metodele de determinare a anionilor cu ajutorul complexonilor sînt metode indirecte, care se bazează în cea mai mare parte pe determinarea unui cation angajat de anion sau determinarea excesului de cation (neangajat de anion), atunci cînd se cunoaște exact raportul de combinare între cation și anion.

Determinarea fosfatului (PO_4^{3-}) pe cale complexonometrică se face după următoarele procedee:

I. Precipitarea ca fosfat de amoniu și magneziu [1—19], fosfat de magneziu [6], fosfat de amoniu și zinc [10], etc., urmată de solvirea precipitatului izolat din apele mume în:

a) acid. clorhidric [1—6, 8, 10], după care se titrează direct magneziul sau zincul cu complexon III în prezență de eriocrom negru T [5, 7], amestec de roșu de metil și nitrozo-dimetil-anilină [3], roșu de metil [1], sau în:

b) exces cunoscut de complexon III și retitrarea complexonului nereacționat cu soluție de MgCl_2 sau ZnCl_2 în prezență de eriocrom negru T [7, 9].

II. Precipitarea cu un exces cunoscut dintr-o soluție de Mg^{2+} , Bi^{3+} sau Th^{4+} , urmată de retitrarea cationului în exces, după prealabila separare a precipitatului, în prezența de violet de pirocatehină pentru Bi^{3+} [11, 13], de xilenoloranj pentru Th^{4+} [14] și eriocrom negru T pentru Mg^{2+} [15].

Din cele de mai sus rezultă că în toate metodele instituite pînă în prezent pentru determinarea complexonometrică a fosfatului este necesară o filtrare a precipitatului, ceea ce, evident duce la mărirea duratei de lucru.

Mai jos se descrie o nouă metodă de determinare a fosfatului, bazată pe precipitarea sa ca FePO_4 și titrarea directă cu complexon III a excesului de Fe^{3+} , la pH ~ 5 , în prezență de tiron ca indicator, fără prealabila separare a precipitatului.

Metoda propusă impune calcularea exactă a condițiilor de lucru, astfel încît la punctul de echivalență tot fosfatul să fie integral angajat ca FePO_4 și virajul să fie net. Cu alte cuvinte, se pune problema calculării condițiilor de precipitare, adică a aflării pH-ului de sfîrșit de precipitare a FePO_4 .

Calculul pH-ului de sfîrșit de precipitare se poate face în două feluri:

1. Se poate folosi formula coeficientului de repartiție γ_H , a cărui formă generală a fost dată într-o lucrare anterioară [16] și care pentru cazul concret al formării FePO_4 este:

$$\gamma_H = \frac{[\text{PO}_4]_H}{S_{\text{FePO}_4}} = \frac{[\text{PO}_4]_H \cdot [\text{Fe}^{3+}]}{S_{\text{FePO}_4} [\text{Fe}^{3+}]} \quad (1)$$

unde s-a notat cu $[\text{PO}_4]_H$ suma concentrațiilor tuturor particulelor din soluție care conțin fosfor, adică

$$[\text{PO}_4]_H = \sum_{i=0}^3 [\text{H}_i\text{PO}_4] \quad (2)$$

cu S_{FePO_4} produsul absolut de solubilitate al FePO_4 , egal cu $1,3 \cdot 10^{-22}$ [17] și cu $[\text{Fe}^{3+}]$ concentrația ionilor ferici.

Din formula (1) rezultă că pH-ul de început și sfîrșit de precipitare al FePO_4 , ca de altfel al oricărui precipitat, depinde de condițiile concrete de lucru, în acest caz de concentrația analitică a fosfatului și a sării ferice. În consecință, pentru o concentrație anumită de fosfat, cu cît este mai mare concentrația reactivului precipitant (aici sarea ferică), cu atît este mai scăzut pH-ul de început și sfîrșit de precipitare.

Admițînd criteriul precipitării totale pentru $[\text{ion}] = 10^{-6}$, propus de I. M. Korenman [18] și efectuînd calculele pentru această condiție, adică pentru $[\text{PO}_4]_H = 10^{-6}$ cît și pentru $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{exces}} = 10^{-2}$, se obține (după înlocuirea în formula 1):

$$\gamma_H = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-22}} = 7,69 \cdot 10^{13} \quad (3)$$

Dacă se reprezintă grafic:

$$\log \gamma_H = f(\text{pH}) \quad (4)$$

(folosind datele din tabelul 1, calculate pentru acidul fosforic), din grafic se poate afla ușor valoarea pH-ului de sfîrșit de precipitare și pentru $\gamma_H = 7,69 \cdot 10^{13}$ ($\log \gamma_H = 13,88$) se obține $\text{pH} = 2,68$.

2. La același rezultat se ajunge dacă se calculează produsul aparent (condițional) de solubilitate [16, 19, 20]:

$$S_{(\text{FePO}_4)_H} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{PO}_4]_H = \gamma_H \cdot S_{\text{FePO}_4} \quad (5)$$

ale cărui valori, în funcție de pH sînt redată în tabelul nr. 1 și fig. 2.

Pentru diferite cazuri care pot apare în practică putem calcula valoarea produsului aparent (condițional) de solubilitate, înmulțind concentrația ionilor ferici cu suma concentrațiilor tuturor speciilor chimice care conțin fosfor (concentrația analitică a fosfatului). Reprezentând grafic:

$$S_{(F, PO_4)_H} = f(\text{pH}) \quad (6)$$

se poate afla ușor valoarea pH-ului pentru orice caz ce se ivește în practică. În tabelul nr. 2 se dau rezultatele unor calcule pentru mai multe cazuri concrete.

Tabelul nr. 1

pH	γ_H	$\log \gamma_H$	$S_{(FePO_4)_H}$	$pS_{(FePO_4)_H}$
0	$1,64 \cdot 10^{21}$	21,21	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,67
1	$1,75 \cdot 10^{18}$	18,24	$2,28 \cdot 10^{-4}$	3,64
2	$2,86 \cdot 10^{15}$	15,45	$3,72 \cdot 10^{-7}$	6,14
3	$1,39 \cdot 10^{13}$	13,14	$1,82 \cdot 10^{-9}$	8,74
4	$1,25 \cdot 10^{11}$	11,09	$1,63 \cdot 10^{-11}$	10,79
5	$1,24 \cdot 10^9$	9,09	$1,62 \cdot 10^{-13}$	12,71
6	$1,31 \cdot 10^7$	7,11	$1,70 \cdot 10^{-15}$	14,87
7	$2,00 \cdot 10^5$	5,30	$2,60 \cdot 10^{-17}$	16,58
8	$8,92 \cdot 10^3$	3,95	$1,16 \cdot 10^{-18}$	17,94
9	$7,82 \cdot 10^2$	2,89	$1,02 \cdot 10^{-19}$	19,00
10	$7,80 \cdot 10^1$	1,89	$1,01 \cdot 10^{-20}$	19,99
11	8,69	0,93	$1,13 \cdot 10^{-21}$	20,95
12	1,76	0,24	$2,30 \cdot 10^{-22}$	21,64
13	1,07	0,03	$1,40 \cdot 10^{-22}$	21,86
14	1,00	0,00	$1,31 \cdot 10^{-22}$	21,88

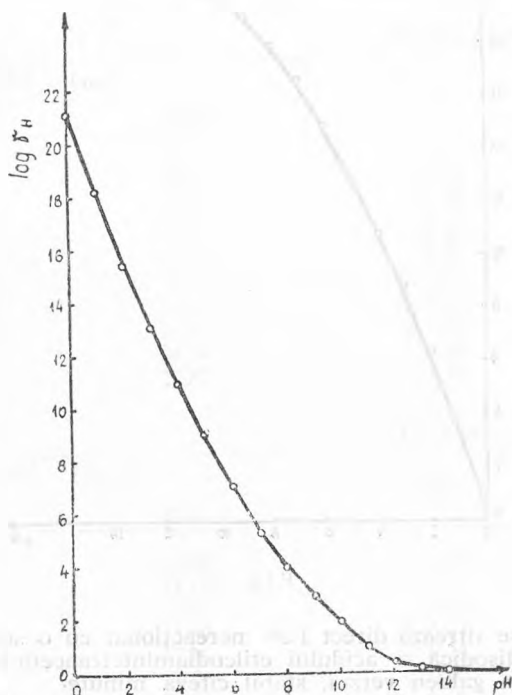


Fig. 1

Se vede că pentru cazul discutat la punctul 1 se obține $\text{pH} = 2,68$, deci același rezultat ca mai sus (principiul de calcul este același).

Din tabelul nr. 2 se vede că pH-ul de sfârșit de precipitare variază în limite destul de largi, în funcție de condițiile concrete de lucru, iar valorile astfel calculate sînt în bună concordanță cu valorile determinate pe cale experimentală [17, 21]. Ca atare, pentru fiecare caz în parte trebuie să se calculeze pH-ul de sfârșit de precipitare în vederea obținerii unor rezultate bune. Deoarece în apropierea punctului de echivalență, la titrarea excesului nereacționat de fier cu complexon III scade concentrația ionilor ferici datorită angajării lor în complexonatul FeY^- , iar $[\text{PO}_4]_{\text{H}}$ trebuie să crească datorită scăderii concentrației ionului comun (adică Fe^{3+}), este necesar să se lucreze la $\text{pH} > 4$. Lucrînd la $\text{pH} \sim 5$, s-au obținut rezultate suficient de exacte (tabelul nr. 3).

Modul de lucru. La soluția ce conține aproximativ 10–25 mg PO_4^{3-} se adaugă 25 ml soluție tampon (soluție de acetat de sodiu 3%, adusă la $\text{pH} = 5-6$ cu acid acetic concentrat) și un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de FeCl_3 (de

pH = 1-2). Amestecul se lasă să stea aproximativ 5 minute la temperatura camerei, timp în care are loc precipitarea totală a FePO_4 . Se adaugă apoi 1 ml soluție 1% tiron (sarea disodică a acidului pirocatehin-3,5-disulfonic) și

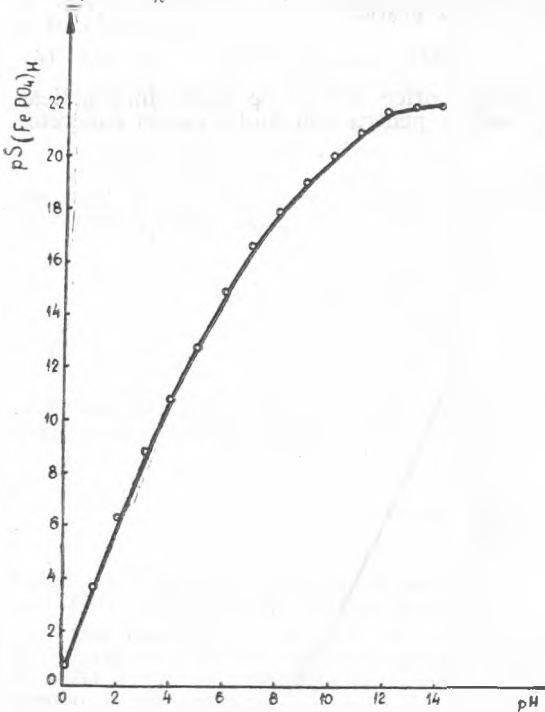


Fig. 2.

Tabelul nr. 2

$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$S_{(\text{FePO}_4)_H}$	$pS_{(\text{FePO}_4)_H}$	pH de sfârșit de precipitare
1	1	1	0,00	0,10
10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	2,00	0,45
10^{-2}	10^{-2}	10^{-4}	4,00	1,12
10^{-3}	10^{-3}	10^{-6}	6,00	1,87
10^{-4}	10^{-4}	10^{-8}	8,00	2,68
10^{-5}	10^{-5}	10^{-10}	10,00	3,57
10^{-6}	10^{-6}	10^{-12}	12,00	4,56
10^{-2}	10^{-1}	10^{-3}	3,00	0,80
10^{-3}	10^{-2}	10^{-5}	5,00	1,52
10^{-4}	10^{-3}	10^{-7}	7,00	2,30
10^{-5}	10^{-4}	10^{-9}	9,00	3,10
10^{-6}	10^{-5}	10^{-11}	11,00	4,08
10^{-6}	10^{-2}	10^{-8}	8,00	2,68
10^{-6}	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-9}$	8,31	2,81

se titrează direct Fe^{3+} nereacționat cu o soluție 0,02 M de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) până la virajul net de la albastru la galben verzui, stabil câteva minute.

În tabelul nr. 3 se dau rezultatele obținute pe o serie de probe sintetice cu cantități diferite de fosfat.

Tabelul nr. 3

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e%
	luat	găsit	
1	10,39	10,34	- 0,48
2	12,12	12,03	- 0,74
3	13,85	13,84	- 0,14
4	15,58	15,47	- 0,70
5	17,31	17,42	+ 0,63
6	19,05	18,92	- 0,35
7	19,05	19,13	+ 0,42
8	20,78	20,68	- 0,48
9	22,51	22,44	- 0,31
10	24,24	24,05	- 0,72
11	25,97	25,89	- 0,30

Din tabelul nr. 3 se vede că eroarea relativă de titrare este mai mică decât $\pm 1\%$, deci metoda poate fi folosită cu succes ca o metodă rapidă pentru analize în serie.

Observație. S-au obținut rezultate similare (tabelul nr. 4) și când s-a fiert soluția înainte de retitrarea excesului de Fe^{3+} , dar așa cum au arătat experiențele noastre, nu este necesară precipitarea FePO_4 la cald. Aceleași rezultate s-au obținut și când s-a titrat excesul de Fe^{3+} după filtrarea FePO_4 (tabelul nr. 5). Rezultă deci că nici filtrarea FePO_4 nu este necesară, întrucât reacția dintre FePO_4 și complexonul III, care ar putea duce la un viraj nestabil, trenant, are loc destul de încet, fapt ușor explicabil, dacă ținem cont de concentrația extrem de mică de complexon III în exces la punctul de echivalență (1—2 picături).

Tabelul nr. 4

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e%
	luat	găsit	
1	10,38	10,34	-0,42
2	12,12	12,08	-0,30
3	13,85	13,87	+0,14
4	15,58	15,47	-0,83
5	17,31	17,38	+0,41
6	19,04	18,98	-0,31
7	20,77	20,79	+0,10
8	22,50	22,44	-0,27
9	24,24	24,09	-0,62
10	27,97	27,87	-0,46

Tabelul nr. 5

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e%
	luat	găsit	
1	10,39	10,40	+0,10
2	12,12	12,10	-0,01
3	13,85	13,85	0,00
4	15,58	15,60	+0,13
5	17,31	17,36	+0,28
6	19,04	19,06	+0,10
7	20,77	20,80	+0,14
8	22,50	22,48	-0,09
9	24,24	24,26	+0,08
10	27,97	27,99	+0,07

BIBLIOGRAFIE

1. R. Pribil, V. Jelenkova, „Chem. Listy“ 46, 400 [1952]; „Colection“ 18, 307 [1953].
2. H. Saint-Chamant, R. Vigier, „Bull. soc. chim. France“, 1954, pag. 180.
3. N. J. Zemleanskii, B. S. Draci, „Jurnal analiticeskoi himii“, 16, 5 [1961].
4. H. Flaschka, A. Holasek, „Zeitschr. physiol. Chem.“ 289, 279 [1952].
5. F. Huditz, H. Flaschka, „Z. analyt. Chem.“ 135, 333 [1952].
6. K. F. Sorek, „Chemist-Analyst“, 47, 12 [1958].

7. D. Kenneth Fleischer, B. C. Sauthworth, J. H. Hodecker, M. M. Tuckerman, „Anal. Chem.“, **30**, 152 [1958].
8. H. Flaschka, „Scientific. Pharm.“, **21**, 126 [1953].
9. N. J. Zemleanskii, B. S. Draci, „Jurnal analiticeskoi himii“, **17**, 643 [1962].
10. M. Ishibashi, M. Tabushi, „Z. analyt. Chem.“, **167**, 432 [1959]; Japan Analyst, **7**, 376 [1958].
11. F. Riedel, Z. analyt. Chem., **168**, 106 [1959].
12. R. Socolovschi, „Revista de chimie“, **13**, 306 [1962].
13. R. Vasiliev, V. Scîntee, Gr. Anastasescu, J. Fruchter, „Revista de chimie“, **11**, 421 [1960].
14. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, „Chemist-Analyst“, **46**, 92 [1957].
15. De Lorenzi, R. Aldrovandi, „Farm. sci. e tec. (Pavia)“, **7**, 309 [1952].
16. C. Liteanu, I. Crișan, „Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia“, **1963**, Nr. 1, pag. 179—193.
17. F. G. Jarovskii, „Trudî komisii po analiticeskoi himii“, **3**, (6), 101 [1951].
18. I. M. Korenman, „Jurnal obșcei himii“, **21**, 10 [1951]; „Caiete de traduceri pentru catedrele universitare. Studii de chimie“, I, 1951, nr. 33, pag. 1—15.
19. A. Ringbom, „J. Chem. Educ.“, **35**, 282 [1958].
20. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part. I, vol. 1, Section B, Chapter 14, *Complexation Reactions* (by A. Ringbom), The Interscience Encyclopedia, Inc., New-York, 1959, pag. 562, 563.
21. C. Liteanu, M. Mioșcu, „Studii și cerc. științifice“, Cluj, **IV**, 35, [1953].

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНИОНОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (I)

Определение фосфата титрованием избытка Fe после осаждения в виде FePO_4 .

(Резюме)

Описан новый комплексонометрический метод определения фосфата посредством прямого титрования избытка Fe^{3+} комплексоном III (ЕДТА), при $\text{pH} = 5-6$, в присутствии тирона в качестве индикатора, без предварительного отделения осадка. Так как относительная погрешность меньше $\pm 1\%$, метод может быть успешно использован как скорый метод для серийных анализов.

В работе доказано конкретными данными, что получились те же результаты и при осаждении FePO_4 в горячем состоянии или при титровании избытка Fe^{3+} после предварительного отделения FePO_4 . Следовательно, осаждение в горячем состоянии, а также отделение осадка от маточных вод не являются необходимыми.

Дано вычисление pH конца осаждения FePO_4 , используя коэффициент распределения γ_{H} или кажущееся (условное) произведение растворимости, и показано, что pH конца осаждения изменяется в достаточно широких пределах в зависимости от конкретных условий работы.

CONTRIBUTIONS A LA DÉTERMINATION COMPLEXONOMÉTRIQUE DES ANIONS (I)

Détermination du phosphate par titrage de l'excès de Fe après précipitation sous forme de FePO_4 .

(Résumé)

On décrit une nouvelle méthode complexonométrique pour la détermination du phosphate par titrage direct avec le complexon III (EDTA) de l'excès de Fe^{3+} , avec un $\text{pH} = 5-6$, en présence de tiron comme indicateur sans séparation

préalable du précipité. L'erreur relative étant plus petite que $\pm 1\%$, cette méthode peut être employée avec succès comme moyen rapide d'analyses en série.

On montre, à l'aide de données concrètes, que les mêmes résultats furent obtenus quand la précipitation du FePO_4 a eu lieu à chaud ou quand le titrage de l'excès de Fe^{3+} a été effectué après séparation préalable du FePO_4 . Par conséquent il n'est point besoin de précipité à chaud et de séparer le précipité des eaux-mères.

On donne un calcul du pH de fin de précipitation du FePO_4 en se servant des coefficients de répartition γ_{H} ou du produit apparent (conditionnel) de solubilité et l'on démontre que le pH de fin de précipitation varie entre des limites assez larges, en fonction des conditions de travail concrètes.



CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ANIONILOR (II)

Determinarea fosfatului prin titrarea Fe^{3+} din FePO_4

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, LUCIA TRUȚA

După cum se cunoaște, fosfatul poate fi determinat complexonometric după mai multe procedee. Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris o nouă metodă pentru determinarea fosfatului prin titrarea excesului de Fe^{3+} , după precipitarea ca FePO_4 . Totodată s-a arătat și posibilitatea calculării exacte a pH-ului de început și sfârșit de precipitare a FePO_4 , folosind formulele coeficientului de repartitie γ_H și a produsului aparent (condițional) de solubilitate [2, 3, 4]. Calculele au arătat că FePO_4 se formează deja cantitativ la $\text{pH} > 2,6$ când se folosește un exces de Fe^{3+} , astfel încît $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$, iar rezultatele experiențelor preliminare au fost satisfăcătoare când s-a efectuat precipitarea la $\text{pH} = 5 - 6$.

În prezenta notă dăm două metode noi pentru determinarea fosfatului. Prima metodă se bazează pe precipitarea fosfatului ca FePO_4 , în condițiile de mai sus, separarea FePO_4 format din soluția mămă și solvirea sa în:

1. HCl, urmată de titrarea Fe^{3+} cu o soluție de complexon III (prima variantă) sau în:

2. Soluție de complexon III în exces, urmată de titrarea excesului de complexon III cu o soluție de FeCl_3 (a doua variantă).

Metoda a doua este bazată pe o dublă titrare și anume atît a Fe^{3+} în exces după precipitarea FePO_4 , cît și, în aceeași probă, a Fe^{3+} rezultat din solvirea FePO_4 în HCl.

În toate aceste metode s-a ales ionul Fe^{3+} ca agent de precipitare, pe baza următoarelor considerente:

Fosfatul formează precipitate puțin solubile cu o serie de ioni metalici, așa cum reiese din tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Substanța	Produsul absolut de solubilitate	Solubilitatea [8] moli/litru
Ag ₃ PO ₄	1,3 · 10 ⁻²⁰	4,7 · 10 ⁻⁶
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2 · 10 ⁻²⁹	7,1 · 10 ⁻⁷
MgNH ₄ PO ₄	2,5 · 10 ⁻¹³	6,3 · 10 ⁻⁵
Pb ₃ (PO ₄) ₂	1,1 · 10 ⁻³³	1 · 10 ⁻⁷
Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1 · 10 ⁻³³	1,6 · 10 ⁻⁷
AlPO ₄	5,8 · 10 ⁻¹⁹	7,6 · 10 ⁻¹⁰
BiPO ₄	1,3 · 10 ⁻²³	3,6 · 10 ⁻¹²
CrPO ₄	2,4 · 10 ⁻²³	4,9 · 10 ⁻¹²
FePO ₄	1,3 · 10 ⁻²²	1,1 · 10 ⁻¹¹

Din tabelul nr. 1 rezultă că fosfatul formează cu acești ioni precipitate caracterizate de un produs absolut de solubilitate [4] extrem de mic în general, dar se constată că solubilitatea fosfaților metalelor monovalente și bivalente este cu câteva ordine de mărime mai mare decât a ionilor trivalenți. Ca atare, pentru precipitarea cantitativă a fosfatului sînt mai potriviți ionii trivalenți și tetravalenți. Pe acest fapt se bazează succesul metodei cu bismut, instituită de R i e d e l [5] și a metodei cu thoriu [6].

Întrucît Bi³⁺ este un cation care prezintă o hidroliză foarte accentuată și de acest fapt trebuie ținut cont, așa cum a arătat însuși autorul metodei, iar thoriul este un element rar încă destul de scump, se pune problema determinării fosfatului cu ajutorul altor ioni metalici trivalenți și tetravalenți, care au o hidroliză mai puțin accentuată, dar în același timp să fie mai ieftini și mai accesibili. Din tabelul nr. 1 reiese că Fe³⁺ în primul rînd, apoi Al³⁺ și Cr³⁺ pot îndeplini cu succes rolul de ion metalic precipitant pentru fosfat. Avantajul folosirii ionului Fe³⁺ constă și în faptul că formează un complexonată FeY⁻ foarte stabil, comparabil din acest punct de vedere cu BiY⁻, iar reacția sa de formare este practic instantanee. În același timp indicatorii folosiți pentru titrarea complexometrică a Fe³⁺ sînt ușor accesibili, ei fiind introduși în uzul comun al laboratoarelor.

Pentru solubilizarea în HCl trebuie calculat pH-ul de sfîrșit de solubilizare (respectiv pH-ul de început de precipitare) al FePO₄. Calculul se poate face pe baza formulei coeficientului de repartitie γ_H , a cărui formulă generală a fost dată într-o lucrare anterioară [4] și care pentru cazul concret al FePO₄ este:

$$\gamma_H = \frac{[\text{PO}_4]_H}{S_{\text{FePO}_4}} = \frac{[\text{PO}_4]_H \cdot [\text{Fe}]_Z}{S_{\text{FePO}_4} [\text{Fe}]_Z} \quad (1)$$

unde s-a notat cu $[\text{PO}_4]_H$ suma concentrațiilor tuturor particulelor din soluție care conțin fosfor, cu $[\text{Fe}]_Z$ suma concentrațiilor tuturor particulelor din soluție care conțin fier, iar cu S_{FePO_4} s-a notat produsul absolut de solubilitate al FePO₄.

Considerind că inițial $[\text{PO}_4]_{\text{H}} = 10^{-2}$, evident, după solvirea în HCl a FePO_4 vom avea:

$$[\text{PO}_4]_{\text{H}} = [\text{Fe}]_{\text{Z}} = 10^{-2}, \quad (2)$$

adică admitem că volumul final, după solvire, este identic cu cel în care se afla fosfatul înainte de precipitare. Introducând această valoare în formula (1), se obține:

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-22}} = 7,69 \cdot 10^{17} \quad (3)$$

Dintr-o reprezentare grafică [4] de tipul:

$$\log \gamma_{\text{H}} = f(\text{pH}) \quad (4)$$

pentru $\gamma_{\text{H}} = 7,69 \cdot 10^{17}$ ($\log \gamma_{\text{H}} = 17,88$), se obține $\text{pH} = 1,12$. Deci pentru solubilizarea cantitativă a FePO_4 , în cantitatea de mai sus, este necesar să se adauge atîta HCl, pînă cînd se realizează $\text{pH} < 1,12$. La $\text{pH} \sim 1$ Fe^{3+} eliberat din FePO_4 , se poate titra direct cu complexon III, în prezență de tiron sau acid sulfosalicilic, așa cum au arătat calculele și rezultatele noastre din anii trecuți [7] și cum se cunoaște de altfel și din literatură.

Modul de lucru.

1. *Determinarea fosfatului prin precipitare ca FePO_4 și titrarea Fe^{3+} după solvirea precipitatului.* Soluția cu un conținut de fosfat de aproximativ 30–90 mg PO_4^{3-} în 50–100 ml, se tratează cu 25 ml soluție tampon de $\text{pH} = 6$ (acid acetic–acetat), se aduce la fierbere și se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție de FeCl_3 0,02 M. Soluția de FeCl_3 se adaugă în picături, sub continuă agitare și după fiecare picătură se așteaptă pînă se solvă precipitatul format la căderea picăturii. Treptat apare un precipitat care se sedimentează ușor și este filtrabil. După filtrare se spală cu foarte puțină apă.

1. *Titarea Fe^{3+} din FePO_4 , solvit în HCl.* Se solvă precipitatul de FePO_4 , pe hîrtia de filtru cu HCl 1:5, se aduce cantitativ într-un flacon de titrare, se aduce la $\text{pH} \sim 1$ cu ajutorul soluției tampon cu $\text{pH} = 6$ și se titrează direct Fe^{3+} cu o soluție de complexon III 0,02 M, în prezență de tiron (1 ml soluție apoasă 1%). În tabelul nr. 2 se dau rezultatele obținute pe o serie de probe sintetice.

Tabelul nr. 2

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e %
	luat	găsit	
1	31,50	31,40	– 0,32
2	36,92	36,84	– 0,22
3	44,17	44,13	– 0,09
4	50,48	50,46	– 0,04
5	58,79	58,75	– 0,07
6	63,40	63,34	– 0,17
7	69,74	69,90	+ 0,29
8	76,08	76,05	– 0,04
9	82,03	82,30	+ 0,36
10	88,34	88,40	+ 0,06
11	95,05	95,00	– 0,05

2. *Titarea Fe^{3+} din FePO_4 , solvit în soluție de complexon III.* Hîrtia de filtru cu precipitatul de FePO_4 , se introduce într-un pahar și se solvă într-un exces cunoscut de soluție de complexon III 0,02 M prin fierbere timp de 5 minute. Final soluția se răcește, se aduce cantitativ într-un flacon de titrare și se titrează excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de FeCl_3 la $\text{pH} = 5–6$, în prezență



de tiron (1 ml soluție apoasă 1%). În tabelul nr. 3 se dau rezultatele obținute pe o serie de probe sintetice, după această metodă.

Tabelul nr. 3

Proba	PO ₄ ³⁻ (mg)		e %
	luat	găsit	
1	31,50	31,50	0,00
2	36,92	36,80	-0,33
3	44,17	44,15	-0,04
4	50,48	50,50	+0,04
5	58,79	58,76	-0,05
6	63,40	63,40	± 0,00
7	69,74	69,74	± 0,00
8	76,08	76,08	-0,17
9	82,03	81,18	+1,03
10	88,34	89,00	+0,81
11	95,05	95,00	-0,05

Observație. Precipitarea FePO₄ se poate face și la rece, adăugând FeCl₃ tot în picături, dar pentru o filtrare mai rapidă este bine ca soluția cu precipitat să fiarbă câteva minute, timp în care precipitatul se aglomerează.

II. *Determinarea fosfatului printr-o dublă titrare.* La soluția care conține 30—90 mg PO₄³⁻ în 50—100 ml, se adaugă 20 ml soluție tampon cu pH = 5—6 (acid acetic—acetat), se aduce la fierbere și se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de FeCl₃. Adăugarea soluției de FeCl₃ se face în picături, așteptând după fiecare picătură să se solve precipitatul inițial format la căderea picăturii. Treptat apare un precipitat care nu absoarbe indicatorul și nu deranjează observarea virajului la punctul de echivalență, deoarece sedimentează ușor. Soluția se răcește, se adaugă indicatorul (1 ml soluție apoasă de acid sulfosalicilic 5% sau 1 ml soluție apoasă de tiron 1%) și se titrează excesul de Fe³⁺ cu o soluție 0,02 M de complexon III până la virajul indicatorului.

După atingerea acestui prim punct de echivalență se adaugă HCl 1:7, când tot FePO₄ se solvă, apoi se tratează cu o soluție tampon de pH = 5—6, astfel încât final să avem pH ~ 1 și se titrează în continuare Fe³⁺ rezultat din solvirea FePO₄, cu aceeași soluție de complexon III, până la virajul indicatorului.

Calculul fosfatului se face atât din consumul de complexon III până la primul, cât și din cel necesar până la al doilea punct de echivalență. Se dau în tabelul nr. 4 rezultatele obținute la titrarea unei serii de probe sintetice, după această metodă.

Tabelul nr. 4

Proba	PO ₄ ²⁻ (mg) luat	PO ₄ ³⁻ (mg) găsit după			
		primul punct de echivalență	e%	al doilea punct de echivalență	e%
1	31,60	31,50	-0,32	31,80	+0,63
2	37,92	37,68	-0,63	38,00	+0,21
3	44,17	44,17	0,00	44,15	-0,04
4	50,48	50,50	+0,04	50,58	+0,19
5	58,79	59,00	+0,25	58,80	+0,02
6	63,21	63,40	+0,30	63,10	-0,18
7	69,74	69,52	-0,31	69,70	-0,05
8	76,08	76,20	+0,15	76,02	-0,07
9	82,03	82,00	-0,04	82,00	-0,03
10	88,34	88,44	+0,11	88,39	+0,05
11	95,05	95,02	-0,03	95,07	+0,02

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crişan, L. Truţa, „Studia Univ. Babeş-Bolyai“, *Chemia*, 1963, Nr. 2, pag. 31—37.
2. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry Part, I*, vol. 1, Section B, Chapter 14, *Complexation Reactions* (by A. Ringbom), The Interscience Encyclopedia Inc. New York, 1959, pag. 562, 563.
3. A. Ringbom, „J. Chem. Educ.“, 35, 282 [1958].
4. C. Liteanu, I. Crişan, „Studia Univ. Babeş-Bolyai“, *Chemia*, 1963, Nr. 1, pag. 179—193.
5. F. Riedel, „Z. analyt. Chem.“, 168, 106 [1959].
6. J. Kinunen, B. Wennerstrand, „Chemist-Analyst“, 46, 92 [1957].
7. C. Liteanu, I. Crişan, C. Calu, „Revista de chimie“, 10, 351 [1959].
8. C. Liteanu, *Chimie Analitică Cantitativă. Volumetria*, Ediția III, Editura de stat didactică și pedagogică, Bucureşti, 1962.

K ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНИОНОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (II)

Определение фосфата посредством титрования Fe^{3+} из $FePO_4$

(Резюме)

Описано два новых объёмных метода комплексонометрического определения фосфата.

I. Первый метод основан на осаждении фосфата $FePO_4$, при pH = 5—6, на отделении осадка от маточного раствора и на растворении в:

1. HCl, с последующим титрованием Fe^{3+} (образованного растворением $FePO_4$) раствором 0,02 M комплексона III, при pH = 5—6, в присутствии тирона (I-ый вариант) или в:

2. Растворе комплексона III 0,02 M, когда всё железо переходит в комплексонат с повторным титрованием избытка комплексона 0,02 M раствором $FeCl_3$, при pH = 5—6, в присутствии тирона (II-ой вариант).

II. Второй метод основан на двойном титровании, а именно как на титровании избытка Fe^{3+} (от осаждения $FePO_4$) комплексоном III 0,02 M, так и на титровании в той же пробе Fe^{3+} , образованного посредством растворения $FePO_4$ в HCl раствором комплексона III, в присутствии сульфосалициловой кислоты (1 мл. 5% водного раствора) или тирона (1 мл. 1% водного раствора).

В работе дано вычисление pH конца растворения $FePO_4$, основанное на использовании коэффициента распределения γ_H [4] и кажущегося (условного) произведения растворимости [3], и показано, что в учитываемых конкретных условиях $FePO_4$ растворяется при pH = 1,12.

CONTRIBUTIONS À LA DÉTERMINATION COMPLEXONOMETRIQUE DES ANIONS (II)

Détermination du phosphate par titrage du Fe^{3+} à partir du $FePO_4$

(Résumé)

On décrit deux nouvelles méthodes volumétriques pour la détermination complexométrique du phosphate.

I. La première de ces méthodes est basée sur les processus suivants:

On précipite le phosphate en tant que $FePO_4$, à un pH = 5—6, on sépare le précipité de la solution-mère et on fait dissoudre:

1. dans HCl, après quoi on titre le Fe^{3+} (obtenu en dissolvant le FePO_4) avec une solution 0,02 M de complexon III, à un $\text{pH}=5-6$ en présence de tiron (I^e variante), ou

2. dans une solution de complexon III 0,02 M (dans ce cas tout le Fe passe au complexonate) avec le retitrage de l'excès de complexon à l'aide d'une solution 0,02 M de FeCl_3 , à un $\text{pH} = 5-6$, en présence de tiron (II^e variante).

II. La deuxième méthode est fondée sur un double titrage: on titre le Fe^{3+} en excès (provenant de la précipitation du FePO_4) avec le complexon III 0,02 M et ensuite, au cours de même essai, on titre le Fe^{3+} résultant de la solution de FePO_4 en HCl, avec une solution de complexon III, en présence d'acide sulfosalicylique (1 ml de solution aqueuse 5%) ou de tiron (1 ml de solution aqueuse de 1%).

Les auteurs donnent un calcul du pH de fin de solubilisation du FePO_4 , basé sur l'emploi du coefficient de répartition γ_{H} [4] et du produit apparent (conditionnel) de solubilité [3], en démontrant que dans les conditions concrètes examinées, le FePO_4 se dissout à un $\text{pH} = 1,12$.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ANIONILOR (III)

Determinarea fosfatului prin precipitare ca AlPO_4

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, LUCIA TRUȚA

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că Al^{3+} poate juca rolul de agent precipitant pentru PO_4^{3-} , în vederea determinării indirecte a fosfatului pe cale complexonometrică.

În lucrarea de față se dau două metode noi pentru determinarea complexonometrică a fosfatului, bazate pe:

I. Titrarea excesului de Al^{3+} după precipitarea fosfatului ca AlPO_4 .

II. Titrarea Al^{3+} după participarea fosfatului și solvirea precipitatului separat de soluția mămă în HCl (prima variantă) sau în soluție de complexon III (a doua variantă).

Pentru cunoașterea condițiilor în care fosfatul este practic total angajat de Al^{3+} și a solvirii integrale a AlPO_4 în soluția unui acid, trebuie să se calculeze pH-ul de început de precipitare (adică pH-ul de sfârșit de solubilizare) și pH-ul de sfârșit de precipitare (adică pH-ul de început de solubilizare) al AlPO_4 . Pentru aceasta se poate folosi formula coeficientului de repartitie γ_{H} , a cărui formă generală s-a dat într-o lucrare anterioară [2] și care în cazul AlPO_4 este:

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{[\text{PO}_4]_{\text{H}}}{S_{\text{AlPO}_4}} = \frac{[\text{PO}_4]_{\text{H}} \cdot [\text{Al}]_{\text{Z}}}{S_{\text{AlPO}_4} [\text{Al}]_{\text{Z}}} \quad (1)$$

unde $[\text{PO}_4]_{\text{H}}$ este concentrația tuturor speciilor chimice care conțin fosfor, $[\text{Al}]_{\text{Z}}$ este concentrația tuturor particulelor din soluție care conțin aluminiu, iar S_{AlPO_4} este produsul absolut de solubilitate [2] al AlPO_4 [4].

Pentru cazul precipitării cantitative a fosfatului putem considera: $[\text{PO}_4]_{\text{neprecipitat}} = 10^{-6}$ [3] și $[\text{Al}]_{\text{Z, exces}} = 10^{-2}$ și introducând în formula (1), se obține:

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-2}}{5,8 \cdot 10^{-19}} = 1,7 \cdot 10^{10} \quad (2)$$

Reprezentînd grafic [2]:

$$\log \gamma_H = f(\text{pH}), \quad (3)$$

pentru $\gamma_H = 1,7 \cdot 10^{10}$ ($\log \gamma_H = 10,24$), se obține $\text{pH} = 4,37$. Deci pentru a putea precipita integral fosfatul cu ajutorul soluției de Al^{3+} , trebuie să se efectueze precipitarea la $\text{pH} > 4,37$. Din experiențele noastre preliminare reiese că se obțin rezultate satisfăcătoare și reproductibile, cînd se efectuează precipitarea la $\text{pH} = 5 - 6$.

Efectuînd calculele pentru cazul solubilizării AlPO_4 format și considerînd că inițial am avut $[\text{PO}_4]_H = 10^{-2}$, după solvirea AlPO_4 în HCl , evident vom avea:

$$[\text{PO}_4]_H = [\text{Al}]_Z = 10^{-2} \quad (4)$$

dacă admitem că după dizolvarea AlPO_4 , volumul final va fi identic cu cel în care se afla inițial fosfatul. Introducînd acum în formula (1), se obține:

$$\gamma_H = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{5,9 \cdot 10^{-19}} = 1,7 \cdot 10^{14} \quad (5)$$

și din reprezentarea grafică, pentru $\gamma_H = 1,7 \cdot 10^{14}$ ($\log \gamma_H = 14,24$) se citește $\text{pH} = 2,53$. Deci pentru solubilizarea cantității de AlPO_4 de mai sus, trebuie să se aciduleze soluția pînă se realizează $\text{pH} < 2,53$.

Din aceste calcule reiese că se poate determina fosfatul prin precipitare ca AlPO_4 și să se titreze fie excesul de Al^{3+} cu complexonul III în modul cunoscut, fie să se titreze Al^{3+} din AlPO_4 după separarea acestuia din soluția mămă și solvirea în HCl sau complexon III. Deoarece însă, după solvirea AlPO_4 în HCl pH -ul soluției va fi mai mic decît 2,53, iar

$$K_{(\text{AlY}^-)_H} = \frac{K_{\text{AlY}^-}}{\alpha_H} = \frac{10^{16,1}}{10^{10,5}} = 10^{5,6}, \quad (6)$$

rezultă deci că la $\text{pH} < 2,53$ stabilitatea complexonatului de aluminiu este prea mică și deci în aceste condiții Al^{3+} nu s-ar putea titra nici direct, nici indirect. De aceea Al^{3+} se va titra la $\text{pH} > 4,5$, cînd:

$$K_{(\text{AlY}^-)_H} = \frac{K_{\text{AlY}^-}}{\alpha_H} = \frac{10^{16,1}}{10^{6,4}} = 10^{9,7} \quad (7)$$

pe cale indirectă, urmînd ca soluția să fie adusă la $\text{pH} > 4,5$ după adăosul de complexon III.

Modul de lucru.

I. *Determinarea fosfatului prin titrarea excesului de Al^{3+} .* Soluției ce conține aproximativ 30—90 mg PO_4^{3-} în 50—100 ml, i se adaugă soluție tampon de $\text{pH} = 5-6$ (acid acetic-acetat) și se aduce la fierbere, apoi se precipită fosfatul prin adăugarea în picături a unui exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de AlCl_3 . La adăugarea soluției de AlCl_3 trebuie să se aștepte după fiecare picătură pînă ce precipitatul format la căderea picăturii se dizolvă. În acest fel începe să se formeze treptat un precipitat alb, ușor filtrabil, care sedimentează ușor și nu împiedică observarea virajului la punctul de echivalență, ținînd cont și de faptul că acest precipitat nu adsorbe indicatorul.

La soluția fierbinte cu precipitat se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de complexon III care se retitrează imediat cu o soluție 0,02 M de FeCl_3 .

în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator. În tot timpul titrării trebuie să se asigure condiția $\text{pH} > 5$ cu ajutorul soluției tampon, întrucât la o acidulare chiar mai ușoară precipitatul se solvă (parțial sau total, în funcție de aciditate). Se dau în tabelul nr. 1 rezultatele unei serii de probe sintetice, obținute cu ajutorul acestei metode.

Tabelul nr. 1

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e %
	luat	găsit	
1	31,60	31,40	-0,69
2	37,87	37,90	+0,09
3	43,40	43,90	+1,15
4	50,49	50,11	-0,79
5	56,90	56,70	-0,40
6	63,12	63,14	+0,03
7	69,52	69,54	+0,05
8	76,00	76,20	+0,21
9	82,10	82,18	+0,09
10	88,36	88,40	+0,05
11	94,50	94,50	+0,00

II. *Determinarea fosfatului prin precipitare ca AlPO_4 și titrarea Al^{3+} după solvirea precipitatului.* La soluția care conține 30—90 mg PO_4^{3-} în 50—100 ml, se adaugă o soluție tampon de $\text{pH} = 5-6$ (acid acetic-acetat), se aduce la fierbere și se precipită AlPO_4 cu un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de AlCl_3 , în condițiile arătate la prima metodă. După precipitarea AlPO_4 , soluția fierbinte se filtrează, iar precipitatul se spală de câteva ori cu câte puțină apă distilată.

1. *Titrarea Al^{3+} din AlPO_4 solvit în HCl.* Precipitatul de AlPO_4 se solvă pe hîrtia de filtru cu $\text{HCl} 1:5$, se aduce cantitativ într-un flacon de titrare, apoi se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de complexon III și se aduce pH -ul la 5—6 cu ajutorul soluției tampon (acid acetic-acetat). După o ședere de 5 minute la temperatura camerei, timp în care se formează cantitativ AlY^- , se reținează excesul de complexon III cu o soluție de 0,02 M de FeCl_3 în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator.

Tabelul nr. 2

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e %
	luat	găsit	
1	31,86	31,84	+0,62
2	37,87	37,85	-0,53
3	44,18	50,50	+14,00
4	50,49	44,18	-12,50
5	56,80	56,81	+0,02
6	63,12	69,44	+10,00
7	69,43	63,14	-9,00
8	75,74	75,78	+0,05
9	82,05	82,87	+1,00
10	88,36	88,38	+0,02
11	94,68	94,70	+0,03

Se menționează că trebuie respectată ordinea de mai sus a adăugării reactivilor și anume să nu se adauge amestecul tampon înaintea soluției de complexon, deoarece reprecipită AlPO_4 . În tabelul nr. 2 se dau rezultatele obținute pe o serie de probe sintetice cu ajutorul acestei metode.

2. *Titrrarea Al^{3+} din $AlPO_4$ solvit în soluție de complexon III.* Pentru solvirea $AlPO_4$, se ia un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de complexon III, se diluează la aproximativ 50 ml cu apă distilată, se aduce la fierbere și apoi cu soluția de complexon III fierbinte, adăugată în porțiuni, se dizolvă $AlPO_4$ pe hîrtia de filtru și se aduce totul cantitativ într-un flacon de titrare. În soluția astfel obținută se titrează excesul de complexon III, la $pH = 5-6$, cu o soluție 0,02 M de $FeCl_3$ în prezență de acid sulfosalicilic sau tiron ca indicator. În tabelul nr. 3 se dau rezultatele obținute la titrarea unei serii de probe sintetice, după această metodă.

Tabelul nr. 3

Proba	PO_4^{3-} (mg)		e %
	luat	găsit	
1	31,50	31,40	-0,32
2	37,87	37,81	-0,17
3	43,40	43,60	+0,46
4	50,49	50,50	+0,02
5	63,20	62,98	-0,35
6	69,43	69,40	-0,04
7	76,00	76,30	+0,39
8	82,00	82,70	+0,85
9	88,36	88,40	+0,05
10	94,70	94,20	-0,53

Observație. În toate aceste metode s-au obținut rezultate satisfăcătoare și reproductibile atât la folosirea acidului sulfosalicilic (1 ml soluție apoasă 5%), cât și a tironului (1 ml soluție apoasă 1%).

S-a constatat că $AlPO_4$ nu se dizolvă la rece în excesul de complexon III adăugat pentru determinarea Al^{3+} în exces, deși teoretic aceasta este posibil, probabil datorită vitezei relativ scăzute dintre $AlPO_4$ și H_2Y^{2-} la această temperatură (aproximativ 20°C), fapt care a permis obținerea rezultatelor de mai sus.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crișan, L. Truța, „Studia Univ. Babeș-Bolyai” *Chemia*, 1963, fasc. 2, pag. 39—44.
2. C. Liteanu, I. Crișan, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, *Chemia*, 1963, fasc. 1, pag. 179—193.
3. I. M. Korenman, „Jurnal obșcei himii”, 21, 10 [1951]; „Caiete de traduceri pentru catedrele universitare. Studii de Chimie”, I, 1951, nr. 33, pag. 1—15.
4. C. Liteanu, *Chimia Analitică Cantitativă. Volumetria*, Ediția III, Editura de stat didactică și pedagogică, București, 1962.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНИОНОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (III)

Определение фосфата осаждением в виде $AlPO_4$

(Резюме)

Описано два новых метода для комплексонметрического определения фосфата, основанных на его осаждении в виде $AlPO_4$.

I. По первому методу осаждается $AlPO_4$ и определяется избыток Al^{3+} обработкой известным избытком комплексона III и повторным титрованием избытка раствором $FeCl_3$ 0,02 М.

Показано, что $AlPO_4$ не растворяется в избытке комплексона III, добавленного для определения избытка Al^{3+} , хотя и теоретически это возможно, вероятно, благодаря относительно пониженной скорости между $AlPO_4$ и H_2Y^{2-} при комнатной температуре.

II. Второй метод основан на осаждении фосфата в виде $AlPO_4$, при pH = 5–6, на отделении осадка от маточного раствора и на растворении в:

1. HCl, с последующим определением Al^{3+} , образованного при растворении, обработкой известным избытком комплексона III и повторным титрованием избытка раствором $FeCl_3$ 0,02 М (первый вариант) или растворением в:

2. Горячем растворе комплексона III с повторным титрованием избытка комплексона раствором $FeCl_3$ 0,02 Н, при pH = 5–6 (Второй вариант).

В обоих методах был использован в качестве индикатора как сульфосалициловая кислота (1 мл. 5% водного раствора), так и тирон (1 мл. 1% водного раствора) с удовлетворительными и воспроизводимыми результатами.

CONTRIBUTIONS A LA DÉTERMINATION COMPLEXONOMETRIQUE DES ANIONS (III)

Détermination du phosphate par précipitation sous forme d' $AlPO_4$.

(Résumé)

On décrit deux nouvelles méthodes pour la détermination complexométrique du phosphate, basée sur sa précipitation sous forme d' $AlPO_4$.

Première méthode. On précipite l' $AlPO_4$ et l'on détermine l' Al^{3+} en excès en le traitant avec un excès connu de complexon III et en retirant l'excès avec une solution 0,02 M de $FeCl_3$. On fait remarquer que — bien que théoriquement cela soit possible — l' $AlPO_4$ ne se dissout pas dans cet excès de complexon III ajouté en vue de la détermination de l'excès d' Al^{3+} , probablement à cause de la vitesse de réaction relativement faible entre l' $AlPO_4$ et l' H_2Y^{2-} à la température de la chambre.

Deuxième méthode. Elle se base sur la précipitation du phosphate sous forme d' $AlPO_4$, à pH = 5–6, suivie de la séparation du précipité et de la solution-mère, puis de la solution de ce précipité:

1. soit dans HCl, après quoi l'on détermine l' Al^{3+} résultant de la solution par traitement avec un excès connu de complexon III, et l'on retire l'excès avec une solution 0,02 M de $FeCl_3$ (I^e variante);

2. soit dans une solution bouillante de complexon III, après quoi l'on retire l'excès de complexon avec une solution 0,02 M de $FeCl_3$ à pH = 5–6 (II^e variante).

Pour les deux méthodes on se sert, comme indicateur, aussi bien de l'acide sulfosalicylique (1 ml de solution aqueuse de 5%) que du tiron (1 ml de solution aqueuse de 1%), les résultats obtenus étant également satisfaisants et reproductibles.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In addition, the document highlights the need for regular audits. By conducting periodic reviews, any discrepancies can be identified and corrected promptly. This proactive approach helps in maintaining the integrity of the financial system.

Furthermore, it is noted that clear communication is essential. All stakeholders should be kept informed of the current status and any changes that may affect their interests. This fosters trust and cooperation throughout the organization.

The second section focuses on the implementation of internal controls. These measures are designed to prevent errors and fraud, ensuring that the organization's assets are protected. Key elements include segregation of duties and the use of standardized procedures.

It is also stressed that training is a critical component. Employees must be well-versed in the company's policies and procedures to ensure consistent application. Regular training sessions and updates are necessary to keep the workforce informed of any changes.

Finally, the document concludes by stating that a strong financial foundation is vital for long-term success. By adhering to these principles, the organization can achieve its goals and maintain a positive reputation in the market.

The following table provides a summary of the key findings and recommendations from the audit. It details the areas where improvements were identified and the specific actions that should be taken to address these issues.

Area	Issue	Recommendation
Accounts Payable	Outdated invoices	Implement a system for tracking invoice due dates.
Inventory	Physical count discrepancies	Conduct more frequent and accurate physical counts.
Fixed Assets	Missing depreciation records	Ensure all assets are properly recorded and depreciated.

In conclusion, the audit has identified several areas for improvement. By implementing the recommended actions, the organization can enhance its financial controls and ensure the accuracy of its records.

ADALÉKOK A POLITIONÁTOK KÉMIAJÁHOZ (I)

Kobalt (III)-amin-politionátok

SOOS ILONA, VARHELYI CSABA, SOMAY MAGDA

A politionsavak közé sorolhatjuk a $H_2S_xO_6$ típusú kétbázisú kénoxi-savakat, melyekben az $x = 2, 3, 4, 5, 6$.

Legutóbb sikerült néhány olyan politionátot is előállítani, melyben az x értéke 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 is lehet [1]. E nagyon szórványosan tanulmányozott magas kénatom-számú politionátokon kívül leírtak olyan termékeket is, melyekben a kénatomok részben szelénnel vagy tellurral vannak helyettesítve [2].

A 2—6 kénatomot tartalmazó politionsavak közül a ditionsavat ($H_2S_2O_6$) csak formálisan sorolhatjuk e vegyületcsoportba, mert kémiai tulajdonságai eléggé eltérőek a sorozat többi tagjától [3, 4].

E kétbázisú savaknak általában csak $Me_2S_xO_6$, illetve $Me^{II}S_xO_6$ típusú, semleges sói ismeretesek. Savanyú sókra vonatkozólag nem találunk utalást az irodalomban. Származékaik közül az alkáli- és alkáliföldfémekkel képezett sóik a legállandóbbak, szilárd halmazállapotban vagy vizes oldatban. Az átmeneti fémek egy- és kétvegyértékű ionjaival képzett származékaik sokkal kevésbé állandóak, könnyen szétbomlanak szulfidok, tioszulfátok, stb. képződése közben. Három- és négyvegyértékű fémekkel képezett sóik többnyire nem is ismeretesek.

A politionsavak komplexkationokkal képezett sóira vonatkozólag nagyon kevés adat áll rendelkezésünkre [5]. Megfigyelték, hogy a $H_2S_2O_6$, melynek a fémekkel képezett sói többé-kevésbé mind igen jól oldódó termékek, komplex kationokkal elég gyakran nehezen oldódó vegyületeket ad. Ily módon a $Na_2S_2O_6$ segítségével, cserebomlásos folyamatok során egész sor monoacido-pentamin és diacido-tetramin-kobalt (III)-típusú, jól kristályosodó ditionát nyerhető.

A többi politionsav komplexsóira vonatkozólag nagyon kevés adat áll rendelkezésünkre [6].

A politionsavak komplexkémiai felhasználását tekintve a következő preparatív kémiai problémák merülnek fel.

1. Hexamin-monoacido-pentamin- és diacido-tetramin-Me (III)-típusú semleges politionátok előállítása: $[Co(Amin)_6]_2(S_xO_6)_3$, $[Co(Amin)_5Y]S_xO_6$,

$[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$. A kobalt centrális atom helyett e vegyületekben króm (III) vagy rhódium (III) -is szerepelhet.

2. Savanyú komplexsók előállítása. Elméletileg háromféle sőtípus keletkezése várható éspedig: $[\text{Co}(\text{Amin})_3](\text{HS}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{Y}](\text{HS}_x\text{O}_6)_2$ és $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]\text{HS}_x\text{O}_6$.

3. Vegyes komplexsók előállítása kétféle anionnal a külső koordinációs szférában. Pl. $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{S}_x\text{O}_6\text{Y}$, ahol $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}, \text{ClO}_4$, stb. Ilyen vegyületek előállítása a hexamin-típusú sorozatban várható. Ugyanis az irodalomban egész sor ilyen vegyület ismeretes: pl. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClSO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClO}_4\text{SO}_4$, stb. [7]. A monoacido-pentamin és a diacido-tetramin-sorozatban hasonló termékek keletkezése nem valószínű.

4. Elméletileg érdekes problémát jelent a politionát ionok beépítése a komplexek belső koordinációs szférájába, politionatopentamin és politionatetetramin-komplekxonok előállítása céljából $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_x\text{O}_6]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{S}_x\text{O}_6]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{S}_x\text{O}_6]^+$.

Utóbbi probléma a rozeo- és dirozeo-sókon keresztül $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$ valószínűleg megoldható. Az egységes termékek előállítása szempontjából viszont hátrányos az a körülmény, hogy a politionsavak oldatában a feloldás után bizonyos idő múlva egyensúly áll be a politionát ionok között:



A politionáto-pentamin- és tetramin-sók előállításához szükséges magasabb hőmérséklet (60—80°) elősegíti az egyensúly beálltát. A politionátok többsége savanyú közegben állandóbb, és sokkal lassabban áll be az egyensúly közöttük. Ezért a kísérlet alacsonyabb pH értékek (2—3) mellett kell végeznünk.

A kobalt(III)-amin politionátok oldékonysága a kénatomok számának növekedésével valószínűleg csökken:



Ugyanis a kénatomok számának növekedésével a politionát ionok rádiusza fokozatosan növekszik, és mind kedvezőbbé válik a kationrádiusz — anionrádiusz viszony a nehezen oldódó termékek keletkezésére.

Ebben a dolgozatban 15 új diacido-tetramin-politionát szintézisével, kémiai analizisével és termogravimetriás vizsgálatával foglalkozunk.

A termékeket egyszerű cserebomlásos folyamatok során nyertük a megfelelő diacido-tetramin-kobalt(III)-acetátok, kloridok, stb. vizes, vizes-alkoholos oldatából, feleslegben vett politionát oldattal.

Kísérleti rész.

BaS₂O₆·2H₂O előállítása. Mangándioxid vizes szuszpenziójába kéndioxidot vezetünk, majd a keletkező MnS₂O₆ oldatából Ba(OH)₂-dal csapjuk le a mangándioxidhidrátot. Az anyalúgból kristályosítjuk ki a BaS₂O₆·2H₂O-t a fölös bárium eltávolítása után. A hozam kb. 60—70%-os a bemért MnO₂-ra vonatkoztatva [8].

K₂S₂O₈ előállítása. K₂S₂O₈ telített vizes oldatába kéndioxidot vezetünk, majd a néhány óra alatt kicsapódó nyerstehermet vízben oldjuk és alkohollal csapjuk ki. Hozam kb. 40—50% [9].

$K_2S_2O_8$ előállítás. Tömény $K_2S_2O_8$ oldatot alkoholos jóddoldattal oxidáltunk, majd a kicsapódó tetrathonátot kevés vízben oldottuk és alkohollal leválasztottuk. Hozam kb. 70–80% [10].

$K_2S_2O_8 \cdot 1,5H_2O$ előállítás. Tömény $K_2S_2O_8$ -ot tömény sósavas közegben $-10^\circ C$ hőmérsékleten As_2O_3 -al kezeltünk, majd a keletkező pentathonát oldatát vákuumban besűrítettük [11].

1. *transz-[Co(en)₂Cl₂]₂S₂O₈* (660,23)

2,85 g *transz-[Co(en)₂Cl₂]Cl*-t (0,01 mól) feloldunk 100 ml vízben és 3,5 g $Ba_2S_2O_8 \cdot 2H_2O$ -ot 50 ml vízben. A két oldat elegyítése után 1 óra múlva leszűrjük a kiváló selymes, zöld színű kristályokat. Kevés vízzel mossuk és levegőn szárítjuk. Hozam: 1,2 g (36,3%).

Analízis: számított Co 17,86, S 9,71
talált Co 17,32, S 10,01

Az 1. számú termogramból látható, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz, $240^\circ C$ -ig állandó, 250 – $320^\circ C$ között gyorsan szétbomlik.

2. *cisz-[Co(en)₂Cl₂]₂S₂O₈* (660,23)

2,85 g *cisz-[Co(en)₂Cl₂]Cl*-t oldunk 100 ml vízzel és főlöslégben vett $Ba_2S_2O_8 \cdot 2H_2O$ oldattal kezeljük. (3,4 g $Ba_2S_2O_8 \cdot 2H_2O$ 50 ml vízben.) Kb. félóra múlva leszűrjük a kiváló csillogó, ibolyaszínű kristályokat. Kevés vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,7 g (51,5%).

Analízis: számított Co 17,86, S 9,71
talált Co 17,87, S 9,77

A 2. számú termogram azt mutatja, hogy a vegyület kristályvizet nem tartalmaz, és termikus stabilitása megegyezik a *transz*-módosulattal. $240^\circ C$ -ig állandó.

3. *transz-[Co(en)₂Cl₂]₂S₂O₈* (692,2)

2,85 g *transz-[Co(en)₂Cl₂]Cl*-t feloldunk 35 ml vízben és 3 g $K_2S_2O_8$ 10 ml vízben való oldatával kezeljük.

Szép zöld, hasábalakú kristályok válnak ki. Kb. félóra múlva leszűrjük, 2-szer 3 ml vízzel kimossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,1 g (60,6%).

Analízis: számított Co 17,03, S 13,90
talált Co 17,37, S 14,30

E só vízben igen jól oldódik.

A 3. számú termogram azt mutatja, hogy e vegyület $248^\circ C$ -ig állandó. E hőmérséklet felett lassan elbomlik. Jelentős mértékű bomlás $300^\circ C$ felett észlelhető.

4. *cisz-[Co(en)₂Cl₂]₂S₂O₈* (692,2)

2,85 g violeokloridot feloldunk 80 ml vízben és 3,0 g $K_2S_2O_8$ 20 ml vízben való oldatával elegyítjük. Ibolyaszínű, nagy lemezalakú kristályok halmaza válik ki. Kb. 20–25 perc múlva leszűrjük, kétszer 5–5 ml vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,15 g (62%).

Analízis: számított Co 17,03, S 13,90
talált Co 17,08, S 13,61

A cisz-módosulat oldékonysága sokkal kisebb, mint a transz-származéké. A 4. számú termogram alapján megállapítható, hogy a só kristályvizet nem tartalmaz, s 150°-ig állandó.

5. *transz-[Co(en)₂Cl₂]S₂O₆* (724,3)

5,6 g praeo-kloridot (0,02 mól) feloldunk 150 ml vízben és 7,5 g K₂S₂O₆ (0,025 mól) 40 ml vízben való oldatával elegyítjük. Néhány perc alatt zöldes színű csillogó lemezekké tömege válik ki. Kb. negyedóra múlva leszűrjük, desztillált vízzel háromszor kimossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam 4,2 g (58%).

Analízis: számított Co 16,27, S 17,70
talált Co 16,20, S 17,04

A termék vízben jól oldódik. Az 5. számú termogram azt mutatja, hogy a vegyület 200°C-ig állandó, e hőmérséklet felett fokozatosan Co₃O₄-dá alakul át.

6. *[Co(en)₂C₂O₄]₂S₈O₆ · H₂O* (744,5)

2,2 g [Co(en)₂C₂O₄]Cl-ot feloldunk 200 ml vízben és 8 g K₂S₂O₆ 50 ml vízben való oldatával elegyítjük, majd a termék lecsapódásának elősegítésére 100 ml alkoholt adunk hozzá.

Kb. 1 óra múlva leszűrjük a kiváló téglavörös hatszöges lapocskákból álló kristályokat. Kevés vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,3 g (36%).

Analízis: számított Co 15,83, S 12,92
talált Co 16,09, S 12,87

A 6. számú termogram azt mutatja, hogy a termék 130°-ig leadja kristályvizét, 140—230°C között lassú bomlás, e hőmérséklet felett pedig gyorsabb bomlás figyelhető meg. A pirolízis végterméke 920°C-on Co₃O₄.

7. *[Co(en)₂C₂O₄]₂S₄O₆ · 2H₂O* (794,6)

3 g [Co(en)₂C₂O₄]Cl (0,01 mól)-ot feloldunk 150 ml vízben és hozzáadunk 7,5 g K₂S₂O₆-ot (0,025 mól) 70 ml vízben. Csakhamar csillogó, téglavörös színű kristálylapocskák tömege válik ki. 15 perc múlva leszűrjük, háromszor 10 ml vízzel kimossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 3,15 g (82,8%).

Analízis: számított Co 14,84, S 16,14
talált Co 14,84, S 16,06

Amint a 7. számú termogramból látható, e vegyület 150°C-ig mindkét kristályvizét elveszti, 230°C-ig állandó. 240—360°C között gyorsabban, e hőmérséklet felett lassabban bomlik. A pirolízis terméke 930°C-on Co₃O₄.

8. *[Co(DH)₂(Py)₂]₂S₃O₆* (1086,9)*

2,5 g [Co(DH)₂(Py)₂]₂SO₄-et (0,0025 mól) [12] oldunk 140 ml vízben és 5 g K₂S₂O₆ (0,015 mól) 15 ml vízben való oldatával elegyítjük. Kb. 20—25 perc múlva leszűrjük a kiváló csillogó, szabálytalan lemezformájú, barna színű kristályokat. Kevés vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 0,65 g (23,9%).

Analízis: számított Co 10,85, S 8,86
talált Co 10,96, S 8,24

* DH₂ = dimetilgloxim.

Amint a 8. számú termogramból kitűnik, a vegyület 80-ig állandó, e hőmérséklet felett elbomlik, 192°-nál erős súlycsökkenés, piridin-fejlődés észlelhető. A vegyület vízben jól oldódik.

9. $[Co(DH)_2(Py)_2]_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$ (1177,07)

2,5 g $[Co(DH)_2(Py)_2]_2SO_4$ -et 150 ml vízben oldunk és 5,0 g $K_2S_2O_6$ (0,015 mól) 30 ml-nyi vizes oldatával elegyítjük. Kb. 15–20 perc múlva leszűrjük a kiváló sárgásbarna, fénylő lapocskákból álló kristályokat. Háromszor 10–10 ml vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,4 g (50%)

Analízis: számított Co 10,02, S 10,90
talált Co 9,94, S 10,74

A termék meleg vízben jól oldódik.

Amint a 9. számú termogramból látható, e vegyület 120°-ig mindhárom kristályvizét elveszíti. 185°C-nál erős súlycsökkenés, piridin-fejlődés észlelhető. A pirolízis során fokozatosan Co_3O_4 -dá alakul át.

10. $[Co(DH)_2(\beta\text{-pikolin})_2]_2S_2O_6$ (1206,7)

5,35 g $[Co(DH)_2(\beta\text{-pikolin})_2]CH_3-COO$ -ot (0,01 mól) [13] feloldunk 250 ml 25%-os alkoholban és 6,7 g $K_2S_2O_6 \cdot 1,1/2H_2O = t$ adagolunk hozzá 50 ml-nyi vizes oldatban.

Néhány óra múlva leszűrjük a sárgásbarna, lemezkristályokból álló csapadékot, háromszor desztillált vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 5,1 g (84,5%)

Analízis: számított Co 9,75, S 13,27
talált Co 9,60, S 13,25

Amint a 10. számú termogramból látható, e vegyület 170°C-ig állandó, 178°C-on kénkiválás és erős exoterm folyamat során szétbomlik. 920°-on termolízis végterméke Co_3O_4 .

11. $[Co(DH)_2(\text{orto-toluidin})_2]_2S_2O_6$ (1203,5)

2,8 g $[Co(DH)_2(\text{orto-toluidin})_2]CH_3-COO$ (0,005 mól) [14] 200 ml 30 %-os etilalkoholban való oldatához 4 g $K_2S_2O_6$ (0,015 mól) 50 ml vizes oldatát adjuk. Kb. 1 óra múlva leszűrjük a kiváló barna mikrokristályos terméket. Háromszor 10–10 ml vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,8 g (59%)

Analízis: számított Co 9,79, S 7,99
talált Co 9,80, S 8,11

A 11. számú termogram azt mutatja, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz, 200°-ig állandó, 213–215°C között nagyrészt elbomlik orto-toluidin, $CoSO_4$ stb. keletkezése közben.

12. $[Co(DH)_2(\text{meta-toluidin})_2]_2S_2O_6$ (1203,5)

2,8 g $[Co(DH)_2(\text{meta-toluidin})_2]CH_3-COO$ -ot (0,005 mól) feloldunk 100 ml 50%-os alkoholban és 4 g $K_2S_2O_6$ (0,015 mól) 100 ml-nyi vizes oldatát adjuk hozzá.

Kb. félóra múlva leszűrjük a kiváló szép, hosszú, rostos lécekből álló barna színű, csillogó kristályokat. Háromszor 5–5 ml vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,5 g (81,9%)

Analízis: számított Co 9,79, S 7,99
talált Co 9,60, S 8,11

12. számú termogramból kitűnik, hogy az anyag 160°C-ig állandó, e hőmérséklet felett, 212–215°C között elbomlik meta-toluidin és CoSO_4 stb. keletkezése közben.

13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1203,5)

E vegyület szintézise hasonló az előbbi termékével.

2,8 g $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{CH}_3\text{—COO}$ -ból [14] és 4 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ból 1,5 g (49,1%) terméket nyertünk.

Analízis: számított Co 9,79, S 7,99
talált Co 9,79, S 8,11

A vegyület szép rostos lemezekből álló, barna színű kristályokat képez. A 13. számú termogram azt mutatja, hogy a vegyület sem tartalmaz kristályvizet. Bomlaspontja: 172–175°C. A bomlás során para-toluidin válik ki.

14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-toluidin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1267,2)

2,8 g $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{CH}_3\text{—COO}$ 200 ml 30%-os alkoholban való oldatához 4 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1,1/2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mól) 100 ml vízben való oldatát elegyítjük.

Csakhamar világosbarna, zömök lécekből álló kristályos csapadék válik ki. Kb. félóra múlva leszűrjük, háromszor 10 ml vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,35 g (74,6%)

Analízis: számított Co 9,30, S 12,64
talált Co 9,30, S 12,70

A 14. számú termogram azt mutatja, hogy a vegyület már 90°-on bomlani kezd. Jelentős mértékű bomlás 210–270° között észlelhető. A fokozatos bomlás során 920°-on a végtermék itt is Co_3O_4 .

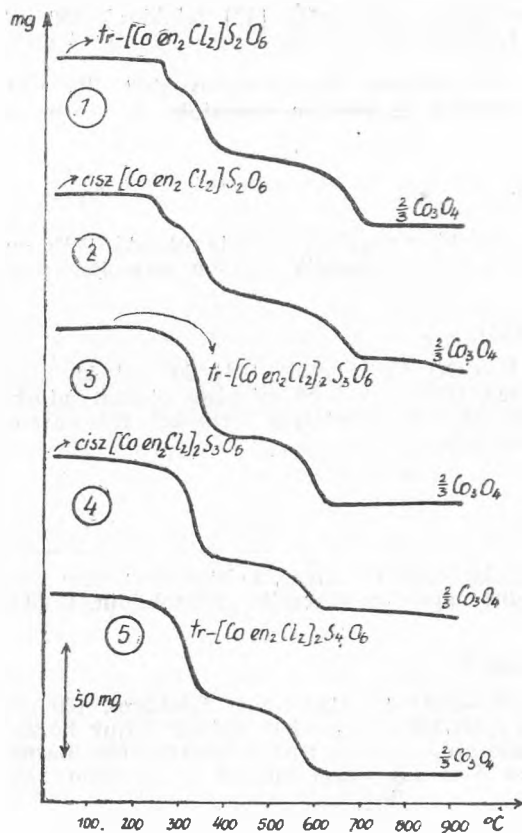
15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1267,2)

2,8 g $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{CH}_3\text{—COO}$ -t 200 ml 30%-os alkoholban oldunk és 4 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1,1/2\text{H}_2\text{O}$ 100 ml vízben való oldatával elegyítjük. Csakhamar zömök, szabálytalan prizmákból álló sárgásbarna kristályos termék válik ki.

Hozam: 2,4 g (76,10%)

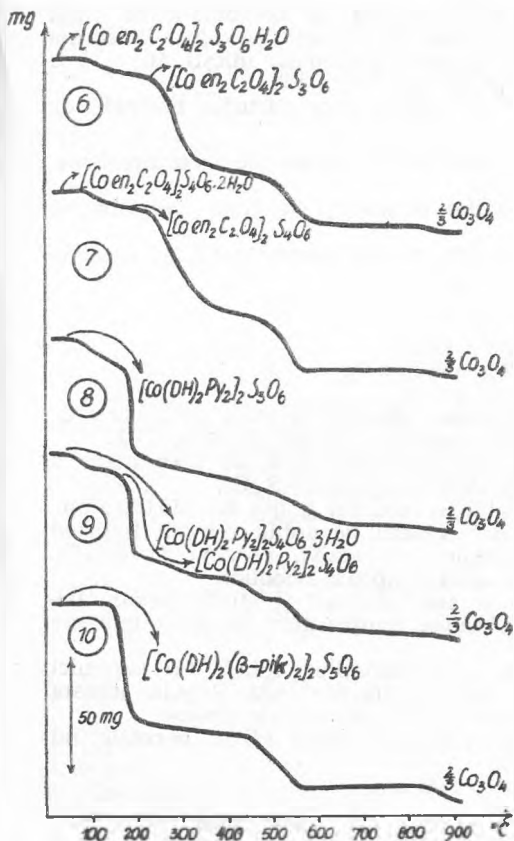
Analízis: számított Co 9,30, S 12,64
talált Co 9,03, S 12,77

A 15. számú termogramból látható, hogy a vegyület 130°-ig állandó; gyorsabb bomlás 170–250°C között észlelhető. A pirolízis végterméke Co_3O_4 .

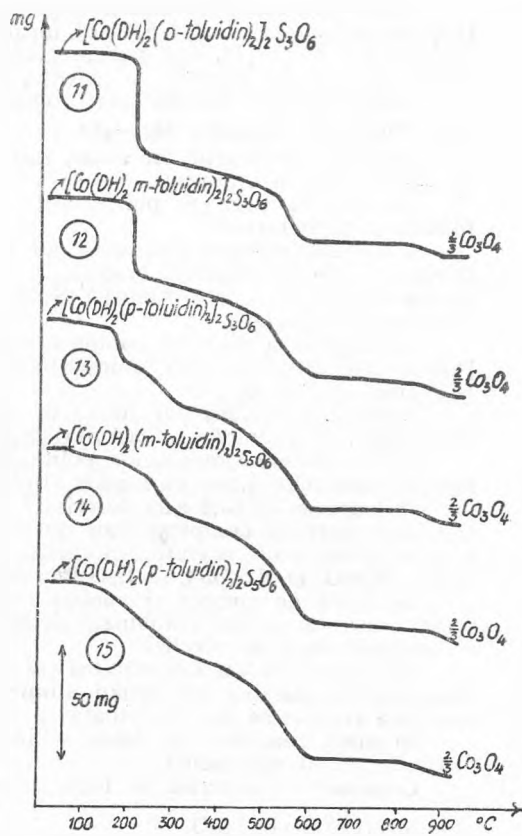


1. ábra. Az 1–5. számú vegyületek termogramja.

Következtetések. A fenti preparatív kémiai vizsgálatokból kitűnik, hogy a diacido-tetramin-kobalt-(III)-politionátok oldékonysága a kéntartalom növekedésével csökken. Pontosabb empirikus szabály megállapítása céljából azonban még egész sor más diacido-tetramin-típusú politionátot kell előállítani.



2. ábra. A 6—11. számú vegyületek termogramja.



3. ábra. A 12—15. számú vegyületek termogramja.

A kémiai analízisek azt bizonyítják, hogy a fenti kísérleti körülmények között csak normális sók keletkeznek. $[Co(Amin)_2 Y_2] HS_x O_6$ típusú savanyú sók nem jönnek létre.

A termogravimétriás mérésekből kitűnik, hogy a leírt vegyületek nagyrésze kristályvizet nem tartalmaz.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR

Politionații cobalt(III)-aminici

(Rezumat)

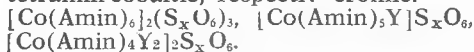
Acizii politionici formează o grupă caracteristică de combinații de tipul $H_2S_xO_6$, în care $x = 2, 3, 4, 5, 6$. În ultimul timp s-au obținut și câțiva acizi noi în care $x = 7-12$ [1], s-au pus în evidență și acizi politionici micști, în care o parte din sulf s-a înlocuit cu seleniu, respectiv cu telur [2].

Dintre sărurile acestor acizi bibazici se cunosc doar sărurile normale de tipul $Me_{\frac{1}{2}}S_xO_6$, respectiv $Me^{II}S_xO_6$.

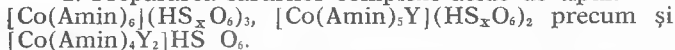
Referitor la sărurile lor acide, sau la derivații lor cu metale tri-tetravalente, nu găsim date în literatură.

În ceea ce privește politionații cationilor complecși se ivesc următoarele probleme preparative:

1. Sinteza politionaților de tipul hexamin, monoacido-pentamin și diacido-tetramin-cobaltic, respectiv cromic.



2. Prepararea sărurilor complexe acide de tipul:



3. Prepararea sărurilor mixte cu doi anioni diferiți în sfera exterioară de coordinare, de exemplu: $[Co(Amin)_6]S_xO_6Y$, unde $Y = Cl, Br, J, SCN, ClO$.

4. Introducerea radicalilor politionici în sfera interioară de coordinare a complecșilor. Obținerea cationilor $[Co(NH_3)_4S_xO_6]^+$, $[Co(en)_2S_xO_6]^+$.

În lucrarea de față s-au descris 15 combinații noi din grupa diacido-tetramin-cobaltică. Sărurile complexe s-au obținut prin reacții de dublu schimb folosind pentru acest scop acetatii, clorurile cationilor respectivi, precum și BaS_2O_6 , $K_2S_2O_6$, $K_2S_4O_6$ și $K_2S_5O_6 \cdot 1,1/2 H_2O$ în soluții apoase, apoase-alcoolice.

În afară de sinteza și analiza chimică s-au efectuat și studii termogravimetrice asupra acestor combinații determinându-se temperatura de descompunere și produșii finali de piroliză.

S-a constatat că solubilitatea în apă a politionaților cobalt (III)-aminici descrește cu mărirea numărului atomilor de sulf din moleculă. Regula aceasta empirică trebuie să fie confirmată cu ajutorul unei serii noi de sinteze.

În urma reacțiilor de dublu schimb s-au obținut numai săruri normale, nu s-a izolat nici-o sare acidă.

Combinațiile descrise în lucrare sînt următoarele:

- | | |
|---|---|
| 1. trans- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_2O_6$ | 9. $[Co(DH)_2(Py)_2]_2S_4O_6 \cdot 3H_2O$ |
| 2. cis- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_2O_6$ | 10. $[Co(DH)_2(\beta\text{-picolină})_2]_2S_5O_6$ |
| 3. trans- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_3O_6$ | 11. $[Co(DH)_2(\text{orto-toluidină})_2]_2S_3O_6$ |
| 4. cis- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_3O_6$ | 12. $[Co(DH)_2(\text{meta-toluidină})_2]_2S_3O_6$ |
| 5. trans- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_4O_6$ | 13. $[Co(DH)_2(\text{para-toluidină})_2]_2S_3O_6$ |
| 6. $[Co(en)_2C_2O_4]_2S_3O_6 \cdot H_2O$ | 14. $[Co(DH)_2(\text{meta-toluidină})_2]_2S_3O_6$ |
| 7. $[Co(en)_2C_2O_4]_2S_3O_6 \cdot 2H_2O$ | 15. $[Co(DH)_2(\text{para-toluidină})_2]_2S_3O_6$ |
| 8. $[Co(DH)_2(Py)_2]_2S_3O_6$ | |

IRODALOM

1. F. Fehér, J. Schotten, B. Thomas, „Z. Naturforsch.“ 13 b, 624 [1958]; C. 9832 [1959].
2. J. W. Janitzki, W. J. Selionkaite, „Zsurnal Neorg. Himii“, 2, 1349 [1957].
3. E. H. Riesenfeld, G. W. Feld, „Z. anorg. Chem.“ 119, 225 [1921].
4. R. Raschig, „Z. angew. Chem.“ 33, 260 [1920].

5. R. Abegg, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Leipzig, Hirzel Verlag, 1934, 640—785 old.
6. Morgan, Smith, „J. Chem. Soc. (London)“ 121, 1956 [1922].
7. S. M. Jörgensen, „J. Pract. Chem.“ (2) 35, 417 [1887].
8. W. C. de Baat, „Rec. trav. chim.“ 45, 237 [1925].
9. F. Martin, L. Metz, „Z. Anorg. Chem.“, 127, 83 [1923].
10. A. Sander, „Z. angew. Chem.“ 28, 273 [1915].
11. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, „Z. anorg. Chem.“ 247, 277 [1941].
12. A. Csugaev, „Ber. dtsh. chem. Ges.“ 40, 3498 [1907].
13. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Kékedy, „Studia Univ. Babeş-Bolyai“, Ser. *Chemia*, fasc. 2 [1962].
14. R. Ripan, Cs. Várhelyi, L. Simon, „Studii și cercet. chimie (Cluj)“ [1963] nyomás alatt.

К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (I)

Политионаты кобальтмиаминов

(Резюме)

В настоящей работе авторы занимаются синтетическими вопросами относительно использования в химии кобальтмиаминов различных политионовых кислот, а именно препаративанием нормальных и кислых солей кислот $H_2S_xO_6$, где $x = 2, 3, 4, 5, 6$, получением политионатотетраминокобальтовых солей и т.д.

Описано 15 новых комплексных солей из диацитотетраминокобальтового класса. Кроме синтеза и химического анализа были произведены и термогравиметрические исследования над этими соединениями, и были установлены их температуры разложения. Комплексные соли были получены посредством реакций двойного обмена, используя с этой целью ацетаты, хлориды соответствующих комплексных катионов, а также BaS_2O_6 , $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6 \cdot 1,1/2 H_2O$ в водных и водноспиртовых растворах.

Соединения, описанные в работе, следующие:

- | | |
|---|--|
| 1. транс- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_2O_6$ | 9. $[Co(DH)_2(Py)_2]_2S_4O_6 \cdot 3H_2O$ |
| 2. цис- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_2O_6$ | 10. $[Co(DH)_2(\beta\text{-пиколин})_2]_2S_5O_6$ |
| 3. транс- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_3O_6$ | 11. $[Co(DH)_2(o\text{-толуидин})_2]_2S_3O_6$ |
| 4. цис- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_3O_6$ | 12. $[Co(DH)_2(m\text{-толуидин})_2]_2S_3O_6$ |
| 5. транс- $[Co(en)_2Cl_2]_2S_4O_6$ | 13. $[Co(DH)_2(p\text{-толуидин})_2]_2S_3O_6$ |
| 6. $[Co(en)_2C_2O_4]_2S_3O_6 \cdot H_2O$ | 14. $[Co(DH)_2(m\text{-толуидин})_2]_2S_5O_6$ |
| 7. $[Co(en)_2C_2O_4]_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ | 15. $[Co(DH)_2(p\text{-толуидин})_2]_2S_5O_6$ |
| 8. $[Co(DH)_2(Py)_2]_2S_3O_6$ | |

CONTRIBUTIONS A LA CHIMIE DES POLYTHIONATES (I)

Polythionates cobalt-(III)-aminiques

(Résumé)

Les auteurs s'occupent de problèmes préparatoires en connexion avec l'emploi des divers acides polythioniques dans la chimie des cobalt-(III)-amines, à savoir de la préparation des sels normaux et acides des acides $H_2S_xO_6$, où $x = 2, 3, 4, 5, 6$, ainsi que de la synthèse de sels polythionato-tétramine-cobaltiques etc.

On décrit 15 sels complexes nouveaux de la classe diacido-tétramine-cobaltique. Outre l'analyse et la synthèse chimiques, on a effectué des études thermogravi-

métriques sur ces combinaisons. Les sels complexes ont été obtenus par réaction à double échange, ainsi que du BaS_2O_6 , $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$, $1,1/2\text{H}_2\text{O}$ en solutions aqueuses ou aqueuses-alcooliques.

Les combinaisons décrites dans ce travail sont:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$ | 9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 2. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$ | 10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picoline})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 3. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ | 11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-toluidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 4. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ | 12. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 5. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_4\text{O}_6$ | 13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-toluidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 6. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 7. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-toluidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ |
| 8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ | |

CERCETĂRI CROMATOGRAFICE ASUPRA COMPLECȘILOR BAZICI DE CROM

de

A. SOÓ, M. GIURGIU și I. CĂDARIU

1. Considerații teoretice.

Dintre tananții minerali, cei mai des utilizați sînt compușii de crom trivalent. Substanțele tanante pe bază de săruri minerale prezintă, pe lângă avantajul rapidității cu care decurge procesul față de tăbăcirea cu tananți vegetali și pe cel al calității superioare a pielii obținute. Se remarcă prin proprietățile lor tanante compușii complecși care conțin grupările hidroxo și ol.

În cele ce urmează se va face o scurtă prezentare a acestora cît și a legăturii genetice ce există între cele două tipuri de complecși, relații ce au constituit premisele teoretice ale studiului experimental întreprins de noi asupra complecșilor bazici de crom.

Cationul Cr^{3+} se remarcă prin capacitatea sa de a forma combinații complexe hexacoordinate. În sfera interioară a complecșilor de crom se întîlnesc foarte des grupările OH (hidroxo), care pot apărea, fie prin hidroliză, fie prin substituirea diferiților liganzi. Reacția de hidroliză constă în eliminarea ionilor de hidrogen din moleculele de apă coordonate, ca urmare a respingerii lor de către particula centrală a complexului care are sarcina de același semn [1]. Ea poate fi reprezentată în felul următor:



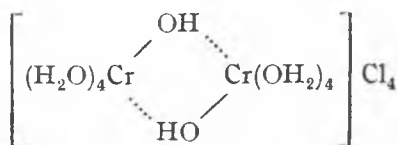
Un indiciu cantitativ al procesului e constanta de hidroliză $K=0,89 \cdot 10^{-4}$ la 25°C [2]. Numărul maxim de grupe OH din sfera de coordinație a Cr(III) e trei. Echilibrul e deplasat spre formarea de săruri bazice în prezența alcaliilor care neutralizează acidul pus în libertate. Acest mecanism de apariție a grupărilor OH în sfera interioară a ionului central se aplică doar acvosărilor; în cazul altor complecși intervine un proces de penetrație anionică [3].



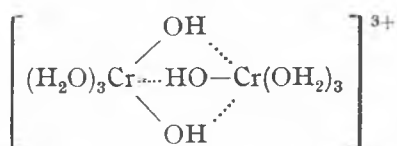
Ulterior, grupa hidroxu poate suferi un proces de *olație*, cu îndepărtarea grupelor acvo și formarea de complecși bi- sau poli-nucleari, de exemplu:



monool



diol



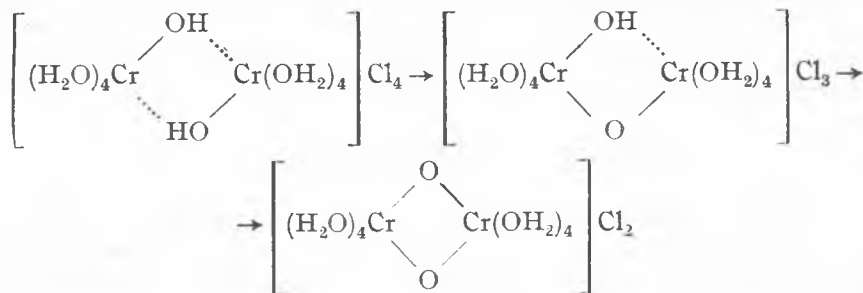
trioi

Numărul maxim de grupe care unesc doi atomi centrali de crom nu depășește valoarea trei [4]. Această limită este dictată de motive sterice. Octaedrii de coordinație ai ionilor centrali pot avea un singur vîrf comun, o muchie comună sau o față comună.

Gruparea ol se deosebește de hidroxu, nu numai prin capacitatea sa de coordinare (egală cu doi), dar și prin aceea că ea nu mai participă la echilibrul hidrolitic caracteristic compușilor hidroxu. Grupa ol nu mai posedă capacitatea de a reacționa cu acidul separat prin hidroliză sau adăugat în exces.

Fenomenul olației prezintă o mare importanță pentru însușirile tanante ale compușilor bazici de crom. Cu cît molecula compusului este mai voluminoasă cu atît ea este legată mai repede de colagen [5].

La rîndul lor, compușii ol pot suferi, prin îmbătrînire sau încălzire, un proces de oxolație, puntea de hidroxil fiind înlocuită cu una de oxigen, după schema:



Compușii oxolați se disting printr-o și mai mare rezistență la acizi. Datele din literatură [6] arată că rezistența punților este atît de mare, încît nu se distrug nici după o fierbere îndelungată a soluției în prezența unui

exces de acid clorhidric. Marea stabilitate a complexilor polinucleari de crom se explică prin formarea punților triol, sau a punților oxo între atomii centrali. După unii autori însă, formarea acestora din urmă în soluție apoasă este îndoielnică [7].

Stiasny utilizează noțiunea de olație numai la sărurile baze solubile, a căror bazicitate are o valoare apreciabilă. În literatură ea se întrebuintează însă și pentru soluțiile de crom în care s-au format precipitate, de exemplu oxidul de crom hidratat [6].

Küntzel [9] dezvoltă teoria olației, considerînd că sărurile baze formate imediat după adausul de hidroxid alcalin, sînt unite prin punți mono-ol, care ulterior trec în compuși diol rezistenți la acizi și final în triol-compuși, caracterizați de o și mai înaltă rezistență la acțiunea acizilor. La acest proces participă numai o parte din sărurile baze primare, în timp ce o altă parte reface hexaacvosarea inițială.

Theis [10] arată că dacă se tratează cu acizi soluțiile olificate de crom, acestea rămîn cîtva timp nemodificate. Prin ședere însă compușii olificați trec treptat în sare bazică, iar aceasta în sare neutră, echilibrul fiind deplasat spre formarea sării bazeice cu atît mai mult cu cît cantitatea de acid adăugată este mai mare.

În literatură sînt menționate o serie de studii care au ca obiect echilibrele complexilor de crom în soluție apoasă. E. Preis [11] efectuează cercetări optice asupra sulfito-complexilor cromului și constată variația în timp a coeficientului de absorbție a soluției, de unde trage concluzia, că are loc un proces continuu în care apar complecși noi. Curbele de absorbție nu se suprapun.

Ocupîndu-se cu studiul acelorași compuși, Zeides [12] arată că prin fierberea soluției, o parte din complecșii cationici se transformă în complecși anionici, obținîndu-se un amestec de echilibru al celor două forme.

Wolstein [13] urmărește variația în timp a compoziției soluțiilor complexilor de crom cu aminoacizi simpli.

Olația, ca proces la care participă hidroxo-complecșii în soluții bazeice, prezintă interes practic și teoretic. Efectul important al olației este creșterea greutateii moleculare a compușilor [14, 15] care se poate urmări pe baza vitezei de difuziune [16].

K. H. Gustavson [17] întreprinde cercetări de difuzie asupra soluțiilor de clorură cromică cu bazicitate ridicată (67—80%), în scopul de a obține indicații privind greutatea moleculară a complexilor respectivi. De altfel, acest tip de soluții a făcut obiectul unui vast studiu fizico-chimic: schimb ionic, electroforeză, interacțiunea cu colagenul. După Gustavson, soluțiile de clorură cromică de bazicitate 72% separă după 170 ore de dializă două fracțiuni, una avînd greutatea moleculară în jur de 340, iar cea de a doua în jur de 600.

Mărimea moleculară a compușilor bazeici de crom depinde de bazicitatea soluției, de gradul de olație și de natura grupelor aflate în sfera interioară a complexului, factori care influențează deci viteza procesului de tanare. Și

sărurile neutre au o slabă acțiune tanantă [18] datorită unui început de hidroliză.

Într-o mare măsură calitatea pieilor tăbăcite cu crom este determinată de concentrația zemurilor. Dacă sărurile de crom sînt fierte, răcite și tratate cu alcalii, se constată că ele consumă o cantitate mult mai mare de hidroxid alcalin înainte de precipitare, față de o soluție nefiartă [9, 18].

În general, viteza de olație a sărurilor bazice de crom crește cu mărirea concentrației, temperaturii și bazicității [19].

Pentru industria de pielărie prezintă importanță determinarea numărului de grupe OH din sfera interioară a complexului de crom tanant. Schorlemmer îl denumește indice de bazicitate și îl exprimă în procente [5, 19, 20].

O influență considerabilă asupra cantității de sulfat bazic de crom fixat de pudra de piele o are pH-ul, gradul de bazicitate al soluțiilor tanante, concentrația acestora [18, 19, 20], temperatura și sarcina complexului [21, 22]. În cercetările menționate în literatură [23, 24, 25] se recomandă utilizarea unor soluții de tanare avînd o bazicitate mai scăzută, dar a căror concentrație este mult mai mică față de cea care ar trebui să o aibă soluțiile de bazicitate maximă, pentru ca absorbția sulfatului bazic de crom în piele să aibă loc în aceeași proporție. Astfel, la o bazicitate de 53% concentrația optimă este de 20 g/l Cr_2O_3 , pe cînd în cazul unei bazicități puțin mai scăzute, ea este de numai 10 g/l Cr_2O_3 .

Viteza procesului de tanare crește simțitor cu ridicarea temperaturii. C. Otin și G. Alexa [26] au arătat că la temperatura de 40°C fixarea sărurilor de crom în piele se produce într-un timp foarte scurt, cantitatea de oxid de crom absorbită fiind echivalentă celei fixate printr-o tăbăcire de lungă durată la temperatura camerei. O piele tăbăcită la 50°C reține o cantitate de oxid de crom de 3—4 ori mai mare decît la 0°C [27].

În ultimul timp interesul pentru metoda de tăbăcire la cald [28, 29, 30] a crescut, ceea ce justifică și mai mult studiul teoretic al olației.

2. Partea experimentală.

Pentru dirijarea procesului de fabricare a pielii este necesar să se cunoască gradul de olație al soluțiilor bazice de tanare. Procedul folosit în prezent la determinarea olației se bazează pe rezistența deosebită a compușilor ol la acizi, în raport cu hidroxocomplecșii, însă rezultatele care se obțin pe această cale sînt foarte neconcordante.

Ne-am propus să cercetăm această problemă, avînd în vedere și eventuale aplicații practice. În lucrarea de față s-a efectuat un studiu fizico-chimic asupra soluțiilor de clorură și sulfat cromatic de bazicitate circa 33%, dintre sărurile cromului trivalent clorurile și sulfații fiind cele mai des folosite ca tananți minerali.

Ideea de bază era de a exprima olația prin procentul de complecși polinucleori formați, după separarea acestora printr-o metodă adecvată.

Procedul de determinare a olației prin cromatografie obișnuită durează mult timp. Varianta de separare centrifugală e mai avantajoasă, necesitînd

un timp mai scurt. Dacă prin cromatografie obișnuită separarea durează 10—12 ore, prin varianta cu centrifugă ea necesită doar câteva minute [31].

Noi am folosit ca metodă de separare cromatografia pe hîrtie, varianta ascendentă, utilizînd pentru dezvoltare amestecuri alcool n butilic-alcool metilic-apă, aduse în prealabil la pH-ul soluției de analizat cu HCl n/10, respectiv H₂SO₄ n/10.

Analiza cantitativă a componentilor separați pe hîrtie s-a făcut prin 3 metode, și anume:

- a) metoda iodometrică, clasică, de dozare a cromului,
- b) metoda fotometrică,
- c) metoda microfotometrică.

Au fost trasate și curbele de absorbție ale componentilor extrași de pe hîrtie, în soluție apoasă, în domeniul 3 000—6 000 Å. Soluțiile utilizate în determinările experimentale au fost preparate în felul următor [32]: la soluția încălzită a sării de crom s-a adăugat în porțiuni mici hidroxid de sodiu (un echivalent), s-a încălzit timp de o oră la 100°C, apoi a fost lăsată să stea timp de 3 luni de zile la temperatura camerei, timp necesar stabilirii echilibrului. Bazicitatea soluțiilor a fost determinată după metoda lui Schorlemmer, prin titrarea cu NaOH n/10 a soluției fierbinți în prezență de fenolftaleină; s-a calculat procentual numărul de grupe OH care revin unui atom de crom.

S-a trecut în continuare la analiza cromatografică a soluțiilor de bazicitate 0% și 39, respectiv 38,5% (clorură, sulfat) [33, 34].

Coefficientul R_F , definit ca viteză relativă de migrare a componentului respectiv în raport cu eluantul, este influențat de o serie de factori, ca: hîrtia, natura și concentrația solvenților organici, proporția de apă, temperatura [35, 36]. Substanțele anorganice au solubilități diferite în funcție de natura solventului organic, din care cauză valorile R_F -ului variază cu solventul neapos utilizat în amestecul de dezvoltare. Astfel, ionul Cr^{3+} într-un dezvoltant de compoziție: alcool metilic — acid clorhidric — apă (80 : 10 : 10) are $R_F = 0,75$; în timp ce dacă se înlocuiește alcoolul metilic cu alcool n butilic, proporția menținîndu-se aceeași, R_F -ul scade cu 10 ori (temperatura constantă 20—22°C, hîrtie Whatman nr. 1).

Rezultă de aici că în cazul ionului Cr^{3+} se pot utiliza cu succes dezvoltanți săraci în apă.

Viteza de migrare depinde și de concentrația acidului adăugat solventului organic [37, 38, 39].

Inițial au fost analizate soluțiile de clorură și sulfat cromatic de bazicitate 0%, fără adaus de hidroxid. Ținînd seama de cele spuse mai înainte, pentru determinarea R_F -ului Cr^{3+} și separarea complexilor bazici, în mediu de acid clorhidric, s-a folosit un dezvoltant sărac în apă, de compoziție: alcool n butilic — alcool metilic — apă, 60 : 30 : 10 (developantul I), al cărui pH a fost adus la cel al soluției analizate cu HCl n/10.

S-a determinat R_F -ul Cr^{3+} -ului în mediu de HCl folosind varianta ascendentă a metodei. Modul de lucru a fost următorul: s-au pipetat cîte 0,02—0,04 ml din soluția de clorură cromatică de bazicitate 0%, pe benzi de hîrtie de 2 cm lățime și 30 lungime (hîrtie Whatman nr. 1). După uscarea,

benzile de hîrtie au fost introduse în camera cromatografică, saturată în vaporii lichidului de dezvoltare. S-a lucrat la temperatura camerei, timpul de dezvoltare fiind de 10—12 ore.

Observarea cromatogramelor arată că R_F -ul Cr^{3+} în mediu de HCl variază între 0,54 (min) și 0,63 (maxim), zona colorată întinzîndu-se pe un interval de 0,09 cm. Pollard și colaboratorii [40] găsesc $R_F = 0,65$. De notat e faptul că volumul soluției pipetate nu poate trece de 0,04 ml/2 cm în cazul hîrtiei Whatman nr. 1. Utilizînd hîrtie Schleicher-Schül 2043b, acesta poate varia între 0,04—0,06 ml/2 cm.

În mediu de H_2SO_4 dezvoltantul trebuie să conțină mai mult metanol decît butanol, căci altfel sulfatul nu migrează. În același timp, dacă în cazul clorurii se pot pipeta volume mai mari de soluție (pînă la 0,04 ml/2 cm — hîrtie Whatman nr. 1), la sulfat, în aceleași condiții nu se poate depăși valoarea de 0,025 ml/2 cm. Prin depășirea ei migrarea este stînjenită, iar în cazul analizei soluțiilor bazice, separarea nu mai poate fi observată.

Dezvoltantul II folosit la determinările efectuate în mediu de H_2SO_4 are compoziția: alcool n butilic — alcool metilic — apă (8 : 60 : 32).

Analiza cromatografică a sulfatului de crom (fără adaus de hidroxid) în dezvoltantul II (hîrtie Whatman nr. 1, temperatura 20—22°C, soluție pipetată 0,02—0,025 ml/2 cm, timp de dezvoltare 10—12 ore) arată o valoare a R_F -ului ionului Cr^{3+} în mediu sulfuric, cuprinsă între limitele 0,82 și 0,91. pH-ul amestecului de solvenți a fost adus la valoarea de 2,9 a soluției studiate, cu H_2SO_4 n/10. Lederer și Clauet [41] găsesc $R_F = 0,3$ în alt dezvoltant.

S-a trecut în continuare la analiza calitativă și cantitativă a soluțiilor bazice, obținute prin adaus de hidroxid de sodiu la soluția sării de crom, așa cum s-a arătat la începutul părții experimentale. Metodica de lucru a fost cea descrisă mai înainte.

La analiza cromatografică a complecșilor bazici de crom în amestecurile de solvenți menționate se observă separarea pe hîrtie a două zone colorate distincte, corespunzînd unor compuși cu viteză de migrare diferită. Se constată că R_F -ul fracțiunii superioare este foarte apropiat de cel al ionului Cr^{3+} în mediu de HCl, respectiv H_2SO_4 . Dezvoltările au fost făcute fără o prealabilă uscare [42], pentru a nu modifica compoziția complecșilor.

S-a pus problema de a verifica dacă pe această cale se produce separarea izomerilor de hidratare, ceea ce ar face inutilizabilă cromatografia pe hîrtie, ca metodă de separare, în scopul pe care îl urmărim noi. Este știut faptul că imediat după dizolvarea clorurii hexaacvocromice se pot identifica în sistem un număr oarecare de particule care nu sînt cationi, precum și complecși cu sarcină electrică pozitivă conținînd grupe acido coordinate [43, 44, 45]. Prin șederea soluției numărul acestora din urmă se micșorează repede.

Soluțiile de clorură cromică (proaspete și vechi) au fost încălzite la 100°C și răcite la +1°C, timp de 12 ore. S-a determinat R_F -ul (dezvoltantul I) și s-a constatat că acesta nu se modifică, ceea ce permite să se tragă concluzia că izomerii de hidratare nu pot fi separați pe această cale și deci nu stînjenesc determinările experimentale.

Trebuie spus că rezultatele sînt reproductibile numai dacă se mențin în mod scrupulos aceleași condiții. În orice caz de fiecare dată s-au făcut nenumărate determinări, iar tabelele care urmează conțin doar valorile cele mai des întîlnite.

În tabelul 1 sînt cuprinse datele analizei cromatografice calitative a complexșilor bazici ai cromului, cloruri și sulfatați, din soluțiile de bazicitate 39%, respectiv 38,5%. Pentru comparație, în coloana întia se dau și valorile R_F ale ionului simplu Cr^{3+} în mediu de HCl, respectiv H_2SO_4 .

Tabelul nr. 1

Valorile R_F ale ionului simplu Cr^{3+} și ionilor complecși (mono și polinucleari) în mediu de HCl și H_2SO_4 . Metoda ascendentă, hîrtie Whatman nr. 1, temperatura: 20–22 °C, timp de dezvoltare: 10–13 ore

	Mediu de acid clorhidric Devolopantul I soluție pipetată: 0,03 ml pH = 2,04, b = 39%. conc. = 1 n.			Mediu de acid sulfuric Devolopantul II soluție pipetată 0,025 ml pH = 2,9, b = 38,5% conc. = 0,6 n.		
	Cr^{3+}	M + NaCl	P + NaCl	Cr^{3+}	M + K_2SO_4	P + K_2SO_4
R_F min.	0,53	0,54	0,29	0,82	0,84	0,60
R_F max.	0,62	0,60	0,34	0,91	0,89	0,64

Exemplul prezentat în tabelul 1 constituie poziția optimă de separare.

Determinarea R_F -urilor a fost efectuată în prezența sărurilor neutre, NaCl în cazul clorurilor bazice și K_2SO_4 în cazul sulfataților, care însă nu împiedică migrarea cationilor complecși și în consecință nu modifică vitezele de migrare [46, 47, 48].

Asupra separării influențează și viteza de migrare a eluantului; cu cît acesta se deplasează mai încet, separarea celor două fracțiuni este mai bună, așa cum se poate vedea în fig. 1 (cloruri) și fig. 2 (sulfatați). A fost măsurat timpul în care solventul parcurge pe hîrtie o anumită distanță, de exemplu în cazul nostru 5 cm. Evaluarea vitezei medii de urcare a solventului s-a făcut fie utilizînd hîrtii cromatografice de calități diferite, fie variînd lățimea benzii pe care se aplică soluția.

Separarea celor două fracțiuni ne-a permis să trecem în continuare la determinarea cantitativă a complecșilor mono și polinucleari din soluțiile bazice, în funcție de conținutul în crom al petelor cromatografice, și deci să exprimăm în modul acesta oiația.

În cazul clorurii cromice determinările cantitative au fost conduse pe trei soluții bazice:

1. soluție proaspătă de clorură bazică, încălzită timp de o oră la 60°C înainte de aplicare;
2. soluție bazică lăsată timp de 3 luni de zile, pentru îmbătrînire, la temperatura camerei;

3. soluție lăsată timp de 3 luni de zile la temperatura camerei, reîncălzită înainte de cromatografiere.

Dozarea cantitativă a cromului din petele cromatografice a fost efectuată prin cele 3 metode, menționate încă la început.

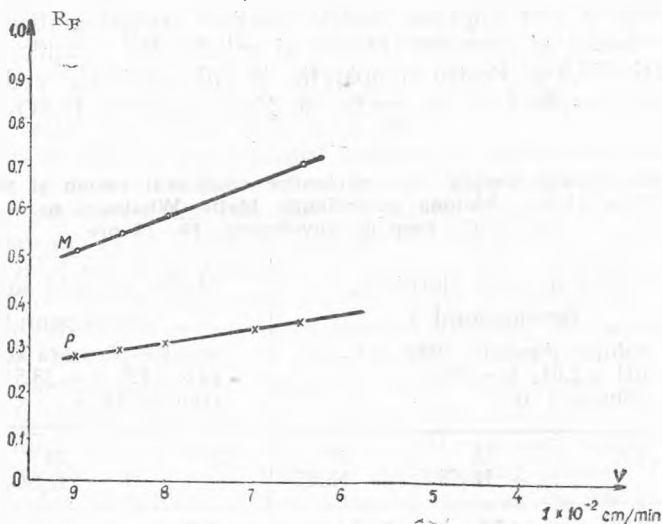


Fig. 1. Variația R_F -urilor în funcție de viteza de deplasare a eluantului. Soluție 1 n de clorură cromică; $b = 39\%$, $pH = 2,04$, developantul I.

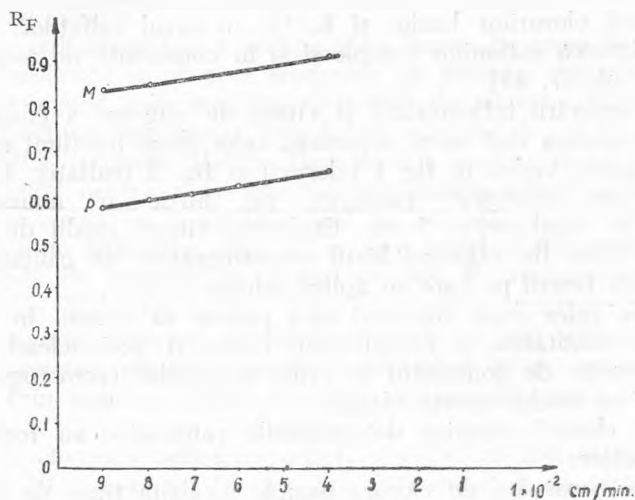


Fig. 2. Variația R_F -urilor în funcție de viteza de deplasare a eluantului. Soluție 0,6 n de sulfat cromic; $b = 38,5\%$, $pH = 2,9$, developantul II.

1. *Metoda clasică, iodometrică de titrare cu tiosulfat.* Au fost decupate de pe mai multe fișii de hîrtie, zonele corespunzînd aceluiași R_F , tratate ca apă pentru redisolvarea cromului și după oxidare cu H_2O_2 , 3% și adaus de KI, în mediu acid, s-a titrat iodul pus în libertate cu $Na_2S_2O_3$ n/10, în prezență de amidon.

2. *Metoda fotometrică.* S-a determinat absorbția soluției colorate obținute după redisolvarea în apă a petelor și filtrare, intensitatea lor fiind o măsură a concentrației în crom a celor două fracțiuni. S-a lucrat cu un fotometru Lange, utilizînd un filtru roșu.

3. *Metoda microfotometrică.* Constă în interpretarea la un microfotometru a plăcilor înegrite. Cromatogramele au fost fotografiate pe plăci fotografice speciale, iar diferențele de înegrire de pe plăcile pozitive au fost citite la un microfotometru Zeiss. Cunoașterea lor ne-a permis să evaluăm conținutul procentual în crom. Datele experimentale obținute la analiza soluțiilor bazice de clorură cromică, după metodele expuse mai sus, sînt ilustrate în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Rezultatele analizei cantitative a clorurii bazice de crom. Soluțiile 1,2,3.

Soluția pH = 2,04 b = 39%	Mononucleari			Polinucleari					
	Cr. mg. iodom.	Cr%			Cr. mg. iodom.	Cr%			
		iodom.	fotom.	fotograf.		iodom.	fotom.	fotograf.	
1	0,1838	71	70	69	1.	0,078	29	30	31
2	4,35	65	67	66	2.	2,43	35	33	34
3	4,10	44	46	46	3	5,20	56	54	54

Rezultatele dobîndite ne permit să afirmăm că încălzirea soluției înainte de aplicarea ei pe hîrtie influențează puternic procesele de olație, determinînd creșterea pronunțată a procentului de complecși polinucleari.

În cazul complecșilor bazici de sulfat cromic analiza a fost condusă pe următoarele două soluții:

1. soluție lăsată să stea timp de 3 luni de zile, după preparare, la temperatura camerei;

2. aceeași ca mai sus, reîncălzită înainte de aplicare pe hîrtie. Rezultatele experimentale sînt date în tabelul nr. 3.

Tabelul nr. 3

Rezultatele analizei cantitative a sulfatului bazic de crom. Soluțiile 1, 2, 3

Soluția pH = 2,9 b = 38,5%	Mononucleari			Polinucleari					
	Cr. mg. iodom.	Cr%			Cr. mg. iodom.	Cr%			
		iodom.	fotom.	fotograf.		iodom.	fotom.	fotograf.	
1	2,427	55	60	60	1	1,976	45	40	40
2	0,4873	48	48	40	2	0,5202	52	52	60

Din cele arătate în partea introductivă, rezultă că fracțiunea inferioară separată de noi corespunde unui amestec de complecși bi, tri, în genere polinucleari de crom. Dacă se presupune că ea ar fi constituită numai din complecși binucleari, este posibilă evaluarea conținutului procentual al acestora în soluția bazică, cu alte cuvinte amploarea olației. În fig. 3 se redă fracțiunea de complecși binucleari existentă în zona inferioară în funcție de conținutul în crom al petei cromatografice, pentru soluțiile de bazicitate 33% care au constituit obiectul cercetărilor noastre.

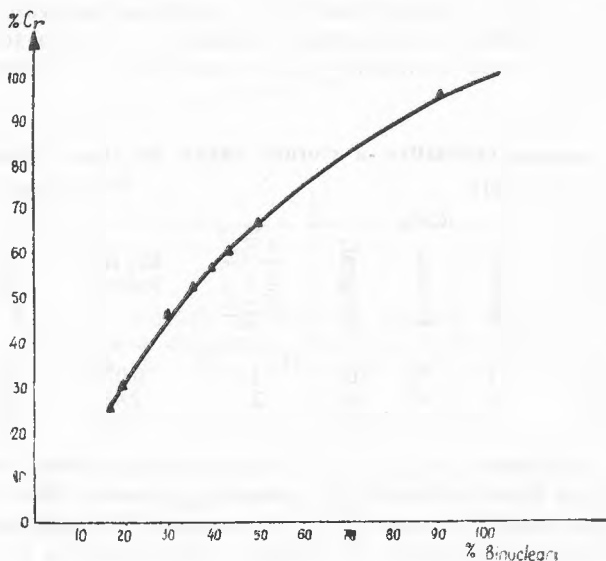


Fig. 3. Curba de etalonare, pentru determinarea olației din conținutul procentual de crom în petele cromatografice — soluție de bazicitate 33%.

În încheiere s-a studiat absorbția soluțiilor apoase obținute prin extracția componentilor de pe hîrtie, între 3 000—6 000 Å. Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru Zeiss; s-au trasat curbele de absorbție redată în figurile 4 (cloruri) și 5 (sulfati). Curba notată cu indicele M corespunde complecșilor mononucleari, iar cu P s-a indicat cea pentru complecșii polinucleari.

Nesuprapunerea curbelor de absorbție în domeniul special studiat constituie un criteriu pentru existența unor structuri diferite.

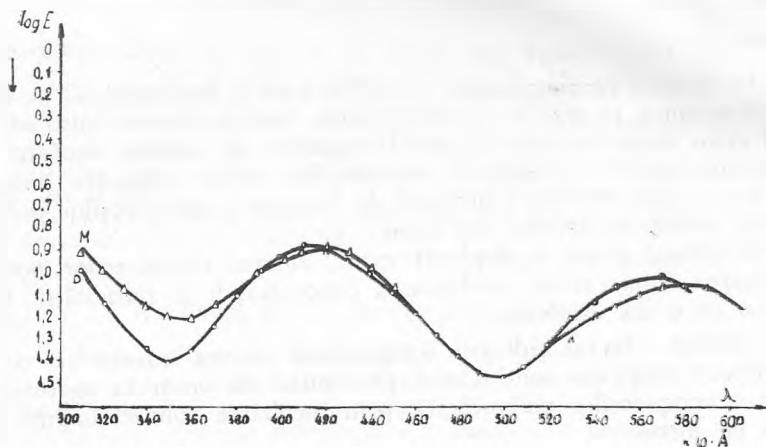


Fig. 4. Curbele de absorbție între 3000–6000 Å: cloruri bazice de crom.
M: complecși mononucleari; P: complecși polinucleari.

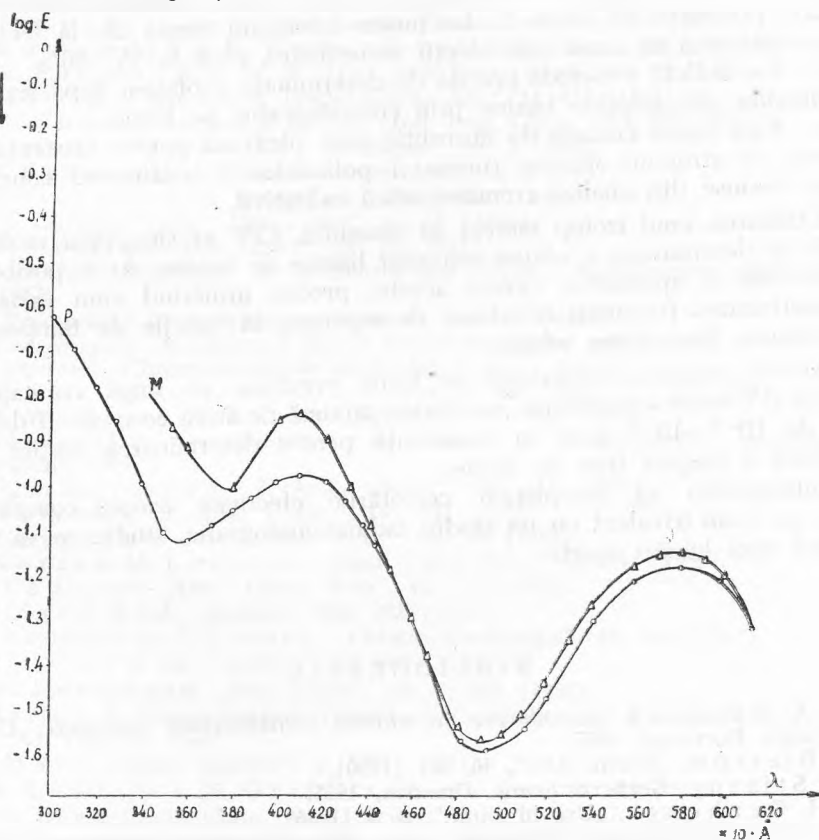


Fig. 5. Curbele de absorbție între 3000–6000 Å: sulfati bazici de crom.
M: complecși mononucleari; P: complecși polinucleari.

3. Concluzii

— La analiza cromatografică a soluțiilor cu o bazicitate 33%, de sulfat și clorură cromică se pun în evidență două spoturi colorate distincte, corespunzând celor două fracțiuni ce pot fi separate din soluție; conform datelor din literatură acestea corespund complexelor mono, respectiv polinucleari.

— S-a studiat cantitativ procesul de formare a complexelor polinucleari în soluțiile bazice a sărurilor de crom.

— Echilibrul poate fi deplasat spre formarea complexelor polinucleari prin ridicarea temperaturii, modificarea concentrației și bazicității. Influența cea mai mare o are încălzirea.

S-a studiat efectul ridicării temperaturii asupra proceselor de olație, constatându-se creșterea conținutului procentual de crom în spoturile corespunzătoare complexelor polinucleari, prin încălzirea soluției înainte de aplicarea ei pe hîrtie.

Astfel, dacă o soluție de clorură bazică ($b = 39,5\%$) lăsată să stea timp de 3 luni de zile la temperatura camerei, este reîncălzită înainte de aplicare, procentul de crom în fracțiunea inferioară crește de la 34—35% (cît are valoarea în cazul unei soluții neîncălzite), pînă la 55—56%.

— S-a indicat o metodă precisă de determinare a olației, după separarea complexelor din soluțiile bazice prin cromatografie pe hîrtie.

— S-au trasat curbele de absorbție care pledează pentru existența unor compuși cu structuri diferite (mono și polinucleari), confirmînd concluziile noastre deduse din analiza cromatografică calitativă.

Utilizarea unui izotop marcat al cromului, Cr^{51} ar simplifica mult procentul de determinare a olației soluțiilor bazice de tanare. Ar fi posibilă pe această cale și aprecierea vitezei acestui proces, urmărind cum variază în timp activitatea fracțiunii inferioare de separare, în funcție de temperatură, concentrație, bazicitatea soluției.

Metoda radiocromatografiei pe hîrtie prezintă, pe lîngă avantajul rapidității și o mare sensibilitate; cantitatea minimă de crom ce poate fi decelată fiind de 10^{-8} — 10^{-7} g și în consecință pentru determinarea olației ar fi suficientă o singură fișie de hîrtie.

Intenționăm să completăm cercetările efectuate asupra complexelor bazici de crom trivalent cu un studiu radiocromatografic, studiu ce va forma obiectul unei lucrări aparte.

BIBLIOGRAFIE

1. A. A. Grinberg, *Introducere în chimia combinațiilor complexe*, Editura tehnică, București, 1957.
2. I. Bjerrum, „Chem. Rev.”, 46, 381 [1950].
3. E. Stiasny, *Gerbereichemie*, Dresden, 1931.
4. I. I. Cerneaev, „Uspehi himii”, 5, 9 [1936].
5. N. V. Cernov și col., *Tehnologia pielii*, Editura tehnică, București, 1956, 278.
6. B. H. Perkins, A. W. Thomas, Stiasny, „Festschrift”, 1937, 307.
7. A. Kuntzel, „Das Leder”, 30, 49 [1952].

8. S. G. Shuttleworth, „Journal Soc. Leath. Soc. Trades Chem.“, **39**, 123 [1955].
9. A. Küntzel, „J. Soc. Leath. Trades Chem.“, **39**, 359 [1955].
10. E. Theis, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, **10**, 543 [1936].
11. E. Preis, *Fiziko-himiceskie svoistva sulfithromovih kompleksov*, „Vestnik kojevennoi promišlennosti i trgovli“, **12**, 692 [1929].
12. A. Zeides, *Fiziko-himiceskie svoistva sulfithrom kompleksov*, „Sbornik TNIKP“, **4**, 27 [1932].
13. L. M. Wolstein, *Novii klass kompleksnih soedinenii hroma s aminokislottami*, „Izvestia Akademii Nauk SSSR“, nr. 2, 1950.
14. A. Kawamura, K. Wada și H. Okamura, „J. Agr. oc. Japan“, **29**, nr. 8, 587 [1955].
16. D. Balanyi, *Handbuch der Gerbereichemie*, **2**, Wien, 1939. 95—105 [1956].
16. D. Balanyi, *Handbuch der Gerbereichemie*, **2**, Wien, 1939.
17. D. H. Gustavson, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, **47**, 151 [1952].
18. H. T. Britton, *Hydrogen Ions*, London, 1955.
19. A. N. Mihailov, *Chinia substanțelor tanante și a proceselor de tăbăcire*, București, 1955.
20. K. H. Gustavson, *The Chemistry of Tanning Processes*, New York, Academic Press, 1956.
21. K. H. Gustavson, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, **45**, 536 [1950].
22. A. Kawamura și K. Wada, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, **52**, 476 [1957].
23. A. W. Thomas și M. W. Kelly, „Ind. Eng. Chem.“, **13**, 65 [1921].
24. Baldwin, „J. Am. Leath. Trades Chem. Ass.“, **14**, 433 [1919].
25. K. H. Gustavson și Widen, „Ind. Eng. Chem.“, **17**, 577 [1919].
26. C. Otin și G. Alexa, „Cuir technique“, nr. 3 [1930].
27. I. B. Kanagy, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, nr. 3 [1957].
28. E. Heideman și H. Bresler, „Das Leder“, nr. 4 [1961].
29. K. H. Gustavson, „Das Leder“, nr. 8 [1961].
30. E. Heideman, „Das Leder“, nr. 12 [1961].
31. *Paper Chromatography in a Centrifugal Field*, „Naturwissenschaften“, **44**, 9 [1957].
 - „Proceedings of the Chemical Society, London“, 1957, 23.
 - *Centrifugally Accelerated Paper Chromatography and Continuous Electrophoresis*, „Chromatographic Methods“, **2**, nr. 1, 1 [1957].
32. S. G. Shuttleworth, „J. Am. Leath. Chem. Ass.“, **47**, 387 [1952].
33. R. I. Williams, H. Kirby, „Science“, **107**, 481 [1948].
34. T. Născuțiu, *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice*, București, 1961.
35. G. Zimmermann, „Z. Anal. Chem.“, **138**, 321 [1953].
36. G. Sommer, „Z. Anal. Chem.“, **147**, 241 [1955].
37. R. Cervalko, „Anal. Chim. Acta“, **16**, 555 [1957].
38. S. Kertes, M. Lederer, „Anal. Chim. Acta“, **15**, 543 [1956].
39. M. Lederer, „Anal. Chim. Acta“, **15**, 122 [1956].
40. Pollard și col., „Nature“, **163**, 292 [1949].
41. M. Lederer și F. Clauet, „Chimie Analytique“, **43**, 540 [1961].
42. A. Lacourt și col., „Analyst“, **77**, 943 [1952].
43. K. H. Gustavson, „Das Leder“, nr. 7, 293 [1952].
44. I. Mellor, *A comprehensive treatise on Inorganic and Teoretical Chemistry*, vol. XI, London, 1948.
45. M. Maki, „Japan Analyst“, **4**, 547 [1955].
46. I. A. Lewis și I. M. Griffiths, „Analyst“, **76**, 388 [1951].
47. M. T. Beek, „Acta Chim. Acad. Scienc. Hung.“, **3**, 187 [1953].
48. A. K. Vasudeva, N. A. Narayan, „Naturwiss“, **42**, 439 [1955].
49. I. C. Bailar, *The Chemistry of the Coordination Compounds*, New York, 1956, 448—456.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

(Резюме)

Основные комплексы трёхвалентного хрома, составляющие предмет настоящего исследования, являются дубительными веществами широко употребленными в настоящее время благодаря высшим качествам, приданными ими козам.

Ввиду управления процессом фабрикации кожи необходимо знать степень оляции основных растворов хрома. Способ оределения оляции, основанный на различном сопротивлении ол соединений и гидроксокомплексов кислотам, не даёт точных результатов.

В настоящей работе произвелось физико-химическое исследование основных растворов хлорида и сульфата хрома. Основная мысль состояла в выражении оляции процентом образованных полиядерных комплексов, предварительно отделенных бумажной хроматографией. Произведенные исследования подчёркивают существование в основных растворах двух фракций с разными R_F . Эти фракции соответствуют моно- и полиядерным комплексам хрома.

Изучая количественно образование полиядерных комплексов, установилось, что передвижение равновесия в сторону их образования, т. е. в сторону процесса оляции, является нагревом.

Отделённые компоненты проанализированы и спектрофотометрически. Размечены кривые абсорбции в водной среде между 3000-6000 Å, которые также показывают существование соединений с разными структурами (моно- и полиядерные), подтверждая выводы, сделанные при бумажном хроматографическом анализе.

RECHERCHES CHROMATOGRAPHIQUES SUR LES COMPLEXES BASIQUES DE CHROME

(Résumé)

Les complexes basiques de chrome trivalent — objet de ce travail — sont des substances tannantes à effet rapide, très employées de nos jours grâce aux qualités supérieures qu'elles prêtent aux peaux.

Pour diriger le processus de fabrication des peaux il faut connaître le degré d'olation des solutions basiques de chrome. Le procédé usité pour déterminer l'olation — procédé basé sur la différence de résistance aux acides manifestée par les composés *ol* et *hydroxo* — donne des résultats inexacts.

Au cours de leurs recherches les auteurs ont effectué une étude physico-chimique sur les solutions basiques de chlorure et de sulfate chromiques. Leur idée fondamentale était d'exprimer l'olation par le pourcentage de complexes polynucléaires qui se forment, séparés au préalable par chromatographie au papier. Les résultats obtenus mettent en relief l'existence de deux fractions dans les solutions basiques, ayant des R_F différents. Ceux-ci correspondent aux complexes mono- et polynucléaires de chrome.

On a fait l'étude quantitative de la formation des complexes polynucléaires et il a été constaté que le chauffage a un rôle primordial dans le déplacement de l'équilibre en faveur des complexes, donc sur les processus d'olation.

Les composants séparés ont été analysés aussi par spectrophotométrie.

On a tracé les courbes d'absorption en milieu aqueux entre 3000—6000 Å ce qui plaide encore pour l'existence de composés à structures différentes (mono- et polynucléaires), et confirme les conclusions déduites de l'analyse chromatographique sur papier.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE
CU DERIVAȚI DIFENILICI (VI)

Combinatii complexe cu p,p'-diaminodifenilmetan.

de

CONST. GH. MACAROVICI și A. DORUȚIU

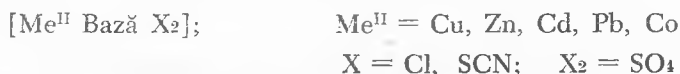
În cadrul studiului asupra combinațiilor complexe cu derivați difenilici, într-o lucrare anterioară [1], s-au comunicat primele rezultate obținute cu p,p'-diaminodifenilmetan. În nota de față se arată noi substanțe complexe obținute cu același derivat difenilic cu diferite săruri metalice și anume:

$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(I)	microcristale aciculare, galben-brune.
$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(II)	„ brune.
$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(III)	„ aciculare slab galbene.
$\text{CdSO}_4 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(IV)	„ slab galbene.
$\text{PbCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(V)	„ aciculare slab galbene.
$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(VI)	„ maclate galbene aurii.
$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(VII)	„ roz-violete.
$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(VIII)	„ aciculare slab galbene.
$\text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(IX)	„ aciculare slab roze.
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(X)	„ prismatice slab roze.
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(XI)	„ beij.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(XII)	„ prismatice cărămizii.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(XIII)	„ cărămizii brune.
$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$	(XIV)	„ verzui.
$[\text{Cu}(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')][\text{Cu}(\text{CH}_3-\text{COO})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	(XV)	„ aciculare verzi.
$[\text{Cu}(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')][\text{Cu}(\text{CH}_3-\text{COO})_4]$	(XVI)	„ brune.

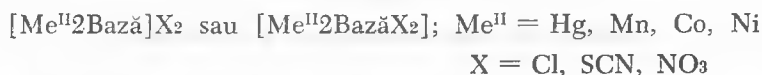
(R = R' = p-NH₂-C₆H₄-)

Lucrându-se în condiții asemănătoare cu sărurile: $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ și p.p'-diaminodifenilmetan, s-au obținut o serie de substanțe microcristaline pentru care însă, rezultatele analitice nu sînt concludente. Probabil că acestea sînt amestecuri de substanțe diferite.

Primele șapte substanțe (I—VII), indicate în tabelul precedent, conțin o singură moleculă de bază, putînd fi reprezentate prin formula generală:



următoarele șapte substanțe (VIII—XIV) conțin cîte două molecule de bază și pot fi reprezentate prin formulele:



iar ultimele două (XV și XVI) sînt formate din anion complex și cation complex, de forma:



Substanțele obținute în lucrarea de față sînt asemănătoare în compoziție cu combinațiile complexe corespunzătoare cu benzidină [2, 3, 4, 5] și cele cu p.p'-diamino-dibenzil, -stilben, -tolan [6, 7, 8]. În ceea ce privește structura lor, se vor aduce precizări într-o notă viitoare.

Toate aceste combinații sînt mai mult sau mai puțin solubile în apă, alcool și acizi diluați, mai ușor solubile la cald.

Pentru a vedea dacă în soluții nu se formează complecși și în alte rapoarte de combinație, diferite de cele obținute prin sinteză, s-au efectuat o serie de titrări conductometrice în soluții apoase sau alcoolice de săruri metalice cu soluții de p.p'-diaminodifenilmetan și invers.

La titrarea unei soluții alcoolice 0,01 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu o soluție alcoolică 0,1 M p.p'-diaminodifenilmetan, la adăugarea primei picături de bază, complexul format precipită. La început, conductibilitatea scade mai încet, înscriindu-se pe curba de titrare, o primă frîntură, mai slabă, ce corespunde raportului de combinare 3 Cu : 2 Bază. Continuînd titrarea, conductibilitatea scade mai brusc, înscriindu-se pe curbă o a doua frîntură accentuată, corespunzînd raportului de combinare 1 Cu : 1 Bază. La adaus de exces de bază, nemaexistînd ioni în soluție, conductibilitatea rămîne constantă, curba înscriind o dreaptă paralelă cu axa absciselor (fig. 1, curba 1.)

Titrînd invers, o soluție alcoolică de bază 0,01 M cu o soluție alcoolică 0,1 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, complexul format precipită treptat, conductibilitatea

rămânând constantă pînă la prima frîntură netă înscrisă pe curbă (fig. 1, curba 2). Mai departe, conductibilitatea crește accentuat odată cu adăugarea excesului de soluție ce conține sarea de cupru. Pe această ramură ascendentă a curbei, se înscrie o a doua frîntură mai puțin accentuată, care corespunde raportului de combinare 3 Bază : 4,5 Cu (2 Bază : 3 Cu), repetîndu-se astfel fenomenul observat în prima parte la titrarea directă.

Această comportare a clorurii de cupru, atît la titrarea directă, cît și la cea inversă, ne determină să apreciem că în condițiile titrării, se formează și un complex de compoziție $3 \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{Bază}$, care nu a putut fi izolat prin sinteză.

La titrarea conductometrică a unei soluții 0,01 M de clorură de mercur (II) în alcool 50% cu o soluție 0,1 M de p.p'-diaminodifenilmetan, tot în alcool 50%, curba de titrare se prezintă cum se vede în fig. 2.

Prima parte a curbei arată o ușoară creștere a conductibilității electrice pe măsură ce scade concentrația clorurii mercurice libere (neangajate încă în complex), în urma precipitării treptate a complexului. În apropiere de punctul de echivalență, conductibilitatea scade brusc, înscriind pe curbă o a doua frîntură netă pentru raportul de combinare 1 Hg : 1 Bază, cînd toată clorura de mercur (II) este precipitată. La adăugare de exces de bază, conductibilitatea rămîne constantă.

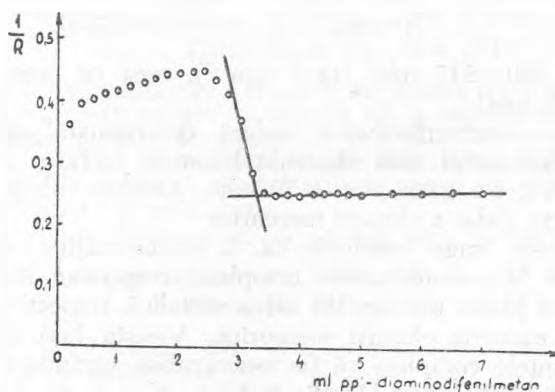


Fig. 2. Titrarea conductometrică a unei soluții 50% alcoolice 0,01 M de HgCl_2 cu soluție 50% alcoolice 0,1 M de p.p'-diaminodifenilmetan.

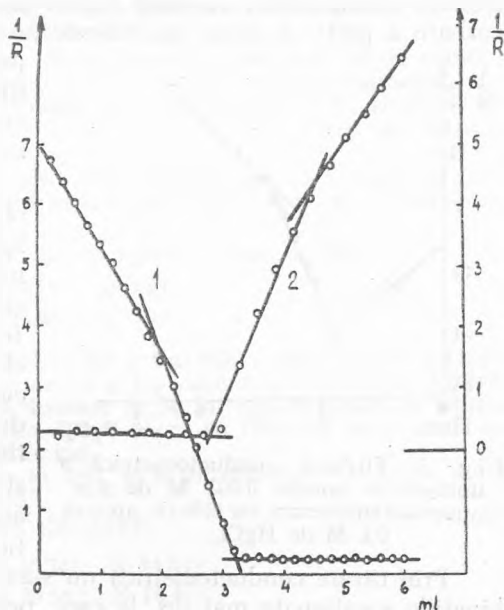


Fig. 1. Curba 1: Titrarea conductometrică a unei soluții alcoolice 0,01 M de CuCl_2 cu soluție alcoolice 0,1 M de p.p'-diaminodifenilmetan.

Curba 2: Titrarea conductometrică a unei soluții alcoolice 0,01 M de p.p'-diaminodifenilmetan cu soluție alcoolice 0,1 M de CuCl_2 .

La titrarea inversă a unei soluții apoase de p.p'-diaminodifenilmetan 0,002 M cu o soluție apoasă 0,1 M de HgCl_2 , se înscrie pe curbă o singură frântură corespunzând aceluiași raport de combinare de 1 Bază: 1 Hg. Ușoara curbă a părții a doua, ascendente, a curbei de titrare se datorește foarte

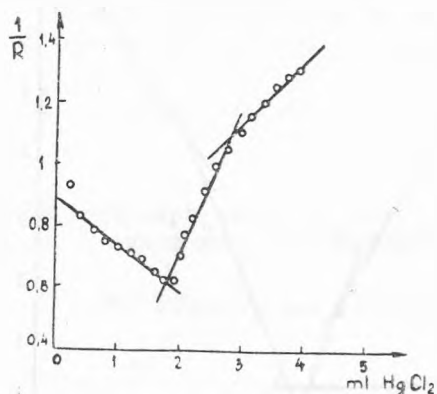


Fig. 3. Titrarea conductometrică a unei soluții apoase 0,002 M de p.p'-diaminodifenilmetan cu soluție apoasă 0,1 M de HgCl_2 .

probabil, creșterii mai încete a conductibilității electrice, pe măsură ce crește concentrația în soluție a clorurii mercurice (fig. 3).

În cazul clorurii de cadmiu s-au obținut rezultate clare numai cu soluții mai concentrate și numai la titrare inversă. Astfel, titrându-se o soluție în alcool 45%, 0,1 M de p.p'-diaminodifenilmetan cu o soluție molară de clorură de cadmiu în alcool 45%, pe curbă se înscrie o frântură la raportul de combinare 1 Bază: 1 Cd, precipitându-se substanța care a fost obținută și prin sinteză. Mersul titrării are un aspect asemănător cu cel trasat în fig. 1, curba 2.

Prin titrare conductometrică nu s-au obținut rezultate nete decât la combinațiile menționate mai sus, la care, pentru concentrațiile date, se formează precipitate chiar la adăugarea primei picături din soluția cu care se titrează, deci pentru acele substanțe care au o solubilitate foarte redusă.

Determinările s-au executat la temperatura de 25°C, utilizând un vas de rezistență obișnuit, cu electrode fixe, având capacitatea de 0,5668 cm^2 și un instrument de măsură electronic cehoslovac, tip „Kondu 4”.

S-au determinat și conductibilitățile molare a unora dintre substanțele sintetizate, în soluții de concentrații 0,001—0,0001 M, după solubilitatea lor.

Pentru substanțele complexe de tipul:



s-au găsit valori cuprinse între 220—247 $\text{mho} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$, ceea ce corespunde unor electroliți ternari (3 ioni).

La $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$, conductibilitatea molară determinată are valoarea ≈ 120 mho, corespunzând astfel unui electrolit binar (2 ioni).

Pentru $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$, s-a găsit $\mu = \sim 59$ mho. Această valoare mică se datorește disociației foarte slabe a clorurii mercurice.

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că, la concentrațiile cu care s-au lucrat (0,001—0,0001 M), combinațiile complexe respective sînt practic total descompuse în bază liberă și sare, iar sarea metalică respectivă este total disociată în ioni, cu excepția clorurii mercurice. Aceasta însă nu exclude probabilitatea ca substanțele complexe să fie neionizabile putîndu-se reprezenta prin formula: $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Bază X}_2]$ sau $[\text{Me}^{\text{I}}\text{Bază X}]$.

Sinteza substanțelor.

Substanța de bază, p,p'-diaminodifenilmetanul a fost sintetizată de noi, după H. Rivier și A. Farine [9]. La descrierea substanțelor formula $R-CH_2-R'$ înseamnă $NH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$.

I. $CuSO_4 \cdot (R-CH_2-R')$. În 100 ml soluție alcoolică 50%, 0,01 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se toarnă 100 ml soluție alcoolică 50%, 0,01 M de p,p'-diaminodifenilmetan. Rezultă un precipitat microcristalin acicular, galben-brun. După 4 ore se filtrează și se spală cu puțin alcool 50%. Se usucă între hîrtii de filtru și apoi în vid.

Substanța este greu solubilă în apă rece, solubilă puțin la cald; e greu solubilă în alcool etilic la rece. Se dizolvă în acizi minerali diluați și în acid acetic la cald.

Prin încălzire se îmbrunează, dar nu se topește pînă la 280°C.

Analiza: Calculat: Cu 17,77%, SO, 26,85%, N 7,83%.

Găsit: Cu 17,72%, SO, 26,40%, N 7,29%.

II. $Cu(SCN)_2 \cdot (R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ în 250 ml apă. În această soluție se toarnă un amestec de 0,5 g p,p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 100 ml alcool etilic și 0,5 g NH_4SCN dizolvat în 50 ml apă distilată. Se obține imediat un precipitat brun microcristalin. După o oră se filtrează și se spală cu cca 10 ml alcool etilic 50%. Se usucă în vid.

Substanța se dizolvă foarte puțin în apă și acizi minerali; se solvă puțin în alcool etilic și în acid acetic la cald.

Încălzită, substanța se topește între 128—135°C.

Analiza: Calculat: Cu 16,82%, SCN 30,74%, N 14,83%.

Găsit: Cu 16,42%, SCN 30,56%, N 14,46%.

III. $Zn(SCN)_2 \cdot (R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,5—1 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și 2 g NH_4SCN în cîte 20 ml apă distilată. Ambele soluții se toarnă la rece, în 100 ml soluție apoasă alcoolică aproape saturată de p,p'-diaminodifenilmetan (cca 0,5 g). Se obține un precipitat gălbui amorf. Sinteza se poate efectua și la cald, în felul următor: la o soluție fierbinte de cca 1 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dizolvat în 20 ml apă și cca 0,5 g p,p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 100 ml apă distilată, se adaugă cca 2 g NH_4SCN dizolvată în 20 ml apă. După răcire se obține un precipitat microcristalin acicular (ca acele de brad), care se spală cu apă și se usucă în vid.

Substanța se dizolvă în alcool etilic și acizi diluați. În apă substanța e greu solubilă la rece, ceva mai ușor la cald. Se topește cu descompunere între 165—170°C.

Analiza: Calculat: Zn 17,22%, SCN 30,59%, N 14,76%.

Găsit: Zn 17,32%, SCN 29,24%, N 14,16%.

IV. $CdSO_4 \cdot (R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,5 g $CdSO_4$ în 50 ml alcool metilic 50%. La această soluție se adaugă 0,5 g p,p'-diaminodifenilmetan, dizolvat în 10 ml alcool metilic. Se obține un precipitat microcristalin, slab gălbui. Se filtrează, se spală cu puțin alcool metilic 50% și se usucă în vid.

Substanța se dizolvă greu în apă și alcool etilic; e solubilă în acizi minerali diluați și în acid acetic.

Prin încălzire nu se topește pînă la 290°C.

Analiza: Calculat: Cd 27,64%, SO, 23,62%, N 6,89%.

Găsit: Cd 27,62%, SO, 23,65%, N 6,95%.

V. $PbCl_2 \cdot (R-CH_2-R')$. La o soluție de 0,5 g $Pb(NO_3)_2$ în 25 ml alcool etilic 50%, se adaugă 1 g NH_4Cl dizolvată în 25 ml alcool etilic 50% și 1 g p,p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 50 ml alcool etilic 50%. Se obține un precipitat slab

galben microcristalin acicular. Se filtrează, se spală cu apă și alcool 50% și se usucă în vid.

Substanța se dizolvă în apă rece, mai ușor la cald; este greu solubilă în alcool etilic, solubilă în acizi minerali diluați și în acid acetic. Prin încălzire, se îmbrunează peste 210°C și se topește peste 240°C.

Analiza: Calculat: Pb 43,51%, Cl 14,89%, N 5,88%.

Găsit: Pb 43,54%, Cl 14,85%, N 5,73%.

VI. $Pb(SCN)_2 \cdot (R-CH_2-R')$. La o soluție de 0,5 g $Pb(NO_3)_2$ dizolvat în 20 ml alcool etilic 45% și 1 g p.p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 40 ml alcool etilic 45%, se adaugă 1 g NH_4SCN dizolvat în 20 ml alcool etilic 45%. Rezultă un precipitat galben auriu sub formă de cristale strălucitoare maclate (fluturași sau forme de coadă de rândunică). Se filtrează, se spală cu alcool etilic 45% și se usucă în vid.

Observație. Dacă se formează un precipitat la amestecarea soluțiilor de $Pb(NO_3)_2$ și p.p'-diaminodifenilmetan, se filtrează.

Substanța e greu solubilă în apă rece, solubilă la cald; este greu solubilă în alcool etilic, solubilă în acizi diluați. Peste 190°C se îmbrunează și se topește la 205°C.

Analiza: Calculat: Pb 39,74%, SCN 22,27%, N 10,74%.

Găsit: Pb 40,08%, SCN 22,10%, N 10,23%.

VII. $CoSO_4 \cdot (R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,5 g $CoSO_4$ în 10 ml alcool metilic și se toarnă într-o soluție de 0,5 g p.p'-diaminodifenilmetan în 10 ml alcool metilic. Rezultă imediat un precipitat microcristalin roz-violet. Se filtrează, se spală cu alcool metilic și se usucă în vid.

Substanța este solubilă în apă la cald, greu solubilă în alcool etilic, solubilă în acizi minerali diluați și în acid acetic. Prin încălzire substanța începe să se îmbruneze peste 230°C dar nu se topește pînă la 290°C.

Analiza: Calculat: Co 16,69%, SO, 27,20%, N 7,93%.

Găsit: Co 16,77%, SO, 26,53%, N 8,28%.

VIII. $Hg(SCN)_2 \cdot 2(R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,5 g $Hg(CH_3-COO)_2$ în 10 ml apă și se adaugă NH_4SCN în exces (aproximativ 0,5 g) dizolvat în 10 ml apă pînă la dizolvarea precipitatului format inițial. În soluția astfel rezultată, se toarnă sub agitare o soluție formată din 1 g p.p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 250 ml alcool etilic 20%. Se obține un precipitat la început amorf, galben care după câteva minute se transformă în cristale rombice sau monoclinice. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă în vid.

Substanța obținută este foarte greu solubilă în apă, se dizolvă parțial în alcool etilic, mai mult la cald și în acizi diluați. Prin încălzire se îmbrunează peste 132°C și se topește la 142°C.

Analiza: Calculat: Hg 28,14%, SCN 16,29%, N 11,79%.

Găsit: Hg 27,69%, SCN 15,85%, N 11,39%.

IX. $MnCl_2 \cdot 2(R-CH_2-R')$. Se dizolvă 0,5 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ în 25 ml alcool etilic și se toarnă în 25 ml soluție alcoolică care conține 1 g p.p'-diaminodifenilmetan. După câteva minute și prin frecare cu o baghetă, se obține un precipitat slab roz microcristalin prismatic. Se filtrează, se spală cu puțin alcool și se usucă în vid pe P_2O_5 , la 100°C.

Solubilitatea este asemănătoare cu a substanțelor precedente. Prin încălzire peste 240°C, substanța se îmbrunează dar nu se topește pînă la 290°C.

Analiza: Calculat: Mn 10,52%, Cl 13,58%, N 10,73%.

Găsit: Mn 10,56%, Cl 13,61%, N 11,07%.

X. $Mn(NO_3)_2 \cdot 2(R-CH_2-R') \cdot 2H_2O$. Se dizolvă 0,5 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 10 ml alcool etilic și se toarnă în 10 ml soluție alcoolică de 1 g p.p'-diaminodifenilmetan. După câteva minute și prin frecare cu o baghetă, apare un precipitat microcristalin prismatic slab roz. Precipitatul filtrat se spală cu puțin alcool și se usucă în vid.

Substanța obținută greu solubilă în apă rece, se solvă la cald; se dizolvă ușor în acizi diluați și în alcool etilic. Prin încălzire substanța se imbrunează și se topește între 180—200°C.

Analiza: Calculat: Mn 8,99%, N 13,75%, H_2O 5,89%.
Găsit: Mn 9,75%, N 14,13%, H_2O 6,20%.

XI. $Mn(NO_3)_2 \cdot 2(R-CH_2-R')$. Substanța X se usucă în vid pe P_2O_5 la 100°C. Prin încălzire se imbrunează și se topește în jur de 210°C.

Analiza: Calculat: Mn 9,55%, N 14,61%.
Găsit: Mn 9,97%, N 14,76%.

XII. $Co(NO_3)_2 \cdot 2(R-CH_2-R') \cdot 2H_2O$. O soluție de 0,6 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 10 ml alcool etilic se toarnă în 10 ml soluție alcoolică conținând 1 g p.p'-diaminodifenilmetan. După 2—3 minute și prin frecare cu o baghetă se obține un precipitat microcristalin prismatic cărămiziu. După filtrare se spală cu alcool și se usucă în vid.

Solubilitatea substanței este asemănătoare cu a celor descrise precedent. Prin încălzire peste 180°C substanța se imbrunează și se topește pe la 220°C.

Analiza: Calculat: Co 9,58%, N 13,67%, H_2O 5,86%.
Găsit: Co 9,43%, N 13,15%, H_2O 7,30%.

XIII. $Co(NO_3)_2 \cdot 2(R-CH_2-R')$. Substanța XII se usucă în vid pe P_2O_5 la 100°C.

Analiza: Calculat: Co 10,17%, N 14,51%.
Găsit: Co 10,74%, N 14,80%.

XIV. $NiCl_2 \cdot 2(RCH_2-R')$. Se dizolvă 0,5 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ în 10 ml alcool etilic și se toarnă în 10 ml soluție alcoolică de 0,5 g p.p'-diaminodifenilmetan. Se obține imediat un precipitat verzui microcristalin. După filtrare, se spală cu puțin alcool, eter și se usucă în vid.

Substanța este greu solubilă în apă rece, se solvă la cald; este puțin solubilă în alcool etilic la cald, se dizolvă în acizi diluați. Încălzită, substanța se închide la culoare peste 240°C dar nu se topește pînă la 290°C.

Analiza: Calculat: Ni 11,16%, Cl 13,48%, N 10,65%.
Găsit: Ni 10,98%, Cl 12,88%, N 10,01%.

XV. $[Cu(R-CH_2-R')] \cdot [Cu(CH_3-COO)]_2 \cdot 3H_2O$. Se dizolvă 0,5 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ în 5 ml acid acetic glacial și 5 ml alcool etilic la cald și se toarnă într-o soluție de 0,8 g p.p'-diaminodifenilmetan dizolvat în 5 ml alcool etilic și 5 ml acid acetic glacial. După aproximativ 5 minute de răcire lentă, se obține un precipitat verde cristalin acicular. Se filtrează, se spală cu puțin alcool etilic și se usucă în vid.

Substanța se dizolvă în apă, acid acetic și acizi minerali diluați, chiar la rece și în alcool etilic la cald. Prin încălzire se imbrunează, dar nu se topește pînă la 295°C.

Analiza: Calculat: Cu 20,65%, N 4,55%, H_2O 8,78%.
Găsit: Cu 20,64%, N 4,40%, H_2O 8,90%.

XVI. $[Cu(R-CH_2-R')] \cdot [Cu(CH_3-COO)]_2$. Substanța XV se usucă în vid pe P_2O_5 la 100°C cînd devine brună-verde.

Substanța se dizolvă greu în apă și acizi minerali diluați, este solubilă puțin în acid acetic la cald. Nu se topește pînă la 295°C.

Analiza: Calculat: Cu 22,65%, N 4,99%.
Găsit: Cu 22,62%, N 4,82%.

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici și A. Doruțiu, „Studia Univ. Babeș-Bolyai“ Chemia Ser. I, Fasc. 2, 97 [1960].
2. Const. Gh. Macarovici și G. Schmidt, „Studii și cercet. chimie (Cluj)“, 10, 59 [1959].
3. Const. Gh. Macarovici și G. Schmidt, „Studii și cercet. chimie (Cluj)“, 10, 245 [1959].
4. G. Spacu, „Bull. Soc. Sc. Cluj“, II, 187 [1924]; III, 16, 285 [1927]; IV, 210 [1928].
5. G. Spacu, C. Gh. Macarovici, „Bull. Soc. Sc. Cluj“, VI, 95, 401 [1931]; VII, 227 [1933]; VIII, 245, 286 [1935].
6. Const. Gh. Macarovici, „Bull. Sci. Acad. Roumaine“, 23, 61 [1940].
7. Const. Gh. Macarovici și Maria Macarovici, „Revue de chimie“, III, 19 [1958].
8. Const. Gh. Macarovici și Maria Macarovici, „Revue de chimie“, III, 209 [1958].
9. H. Rivier și A. Farine, „Helv. Chim. Acta“, 12, 866 [1929].

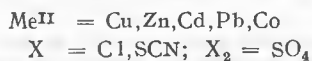
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИФЕНИЛОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ (VI)

Комплексные соединения с п-п'-диаминодифенилметаном

(Резюме)

Продолжая исследование комплексных соединений различных металлических солей с п-п'-диаминодифенилметаном [I], авторы представляют новые комплексные вещества с тем же дифениловым производным (I—XVI).

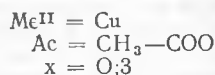
Кроме соединений вида:



того же типа как и те, полученные в первой работе [I], получены новые соединения типа:



а также $[Me^{II} \text{ Основание}] [Me^{II} Ac_x] x H_2O$



подобные соединения, полученным с бензидином [2,3].

Кондуктометрически из водных и спиртовых растворов были выявлены вещества того же типа с соотношением:

I Me:I основание (рис. 1, 2 и 3).

При титровании хлористой меди п-п'-диаминодифенилметаном или наоборот, на кривой откладывается отрезок, соответствующий комбинации с соотношением 3 Cu: 2 Основание (рис. 1) — комплексное вещество, которое не было синтезировано.

Определение молярных проводимостей некоторых из синтезированных веществ в растворах с концентрацией 0,001—0,0001 M дало значения, соответствующие тернарным или бинарным электролитам для комплекса с нитратом серебра. Очень возможно, что при концентрациях с которыми велась работа, соответствующие комплексные соединения разлагаются практически полностью на свободное основание и соль, а металлическая соль полностью диссоциирует на ионы, за исключением хлорида ртути, для которого найдено весьма малое значение молекулярной проводимости.

ETUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES DÉRIVÉS
DIPHÉNYLIQUES (VI)

Combinaisons complexes avec le p.p'-diaminodiphénylméthane

(Résumé)

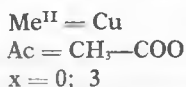
En continuant l'étude des combinaisons complexes de différents sels métalliques avec le p.p'-diaminodiphénylméthane (1), les auteurs font connaître de nouvelles substances complexes comportant le même dérivé diphenylique (I—XVI). En dehors des combinaisons de la forme:



qui sont du même type que celles publiées dans le premier travail (1), cette fois-ci l'on obtient de nouvelles combinaisons des formes:



ainsi que $[\text{Me}^{\text{II}}\text{Base}] [\text{Me}^{\text{II}}\text{Ac.}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$



semblables à celles obtenues avec de la benzidine (2; 3).

L'étude conductométrique en solutions aqueuses ou alcooliques a mis en évidence les mêmes types de substances, pour le rapport de combinaison 1 Me: 1 base (fig. 1, 2 et 3). Lors du titrage du chlorure de cuivre avec le p.p'-diaminodiphénylméthane ou du titrage inverse il s'inscrit sur la courbe un coude correspondant au rapport de combinaison 3 Cu: 2 bases (fig. 1), substance complexe qui n'a pu être synthétisée.

Par la détermination des conductibilités molaires de quelques substances synthétisées, en solution d'une concentration de 0,001—0,0001 M, on a obtenu des valeurs correspondant à certains électrolytes ternaires ou binaires pour le complexe à azotate d'argent. Il est fort probable qu'à la concentration avec laquelle on a opéré, les combinaisons complexes respectives se sont pratiquement décomposées totalement en base libre et en sel, que le sel métallique s'est totalement dissocié en ions, à l'exception de la combinaison à chlorure mercurique pour la conductibilité moléculaire duquel il a été déterminé une valeur très petite.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS

1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS
1950

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A CROMULUI
PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON
CU $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ÎN PREZENȚĂ DE SULFOCIANURĂ
ȘI BAZE ORGANICE

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, GHIZELA RENCZ

Majoritatea metodelor de determinare a Cr^{3+} cu ajutorul complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamintetra-acetic) se bazează pe retitrarea excesului de complexon III, deoarece viteza de formare a complexonului de crom este extrem de mică în condițiile studiate pînă în prezent, cu toate că stabilitatea CrY^- este mare.

Cele mai multe metode sînt volumetrice obișnuite și folosesc pentru retitrarea excesului de complexon III diferiți cationi, în prezența unor sisteme destul de variate de indicare, ca de ex. Zn^{2+} și eriocrom negru T [1], Mn^{2+} și eriocrom negru T [2], Th^{4+} și xilenooranj [3, 4], Zn^{2+} și zincon [5], Zn^{2+} și produsul de descompunere al verdelui lui Bindschedler [6, 7], Zn^{2+} și leucobaza verdelui lui Bindschedler [8], Zn^{2+} și ferocianură-fericianură-benzidină [9], vanadiu și difenilcarbazonă sau difenilcarbazidă [10], Ni^{2+} și murexid [11], Bi^{3+} și violet de pirocatehină [12], Fe^{3+} în prezență de acid sulfosalicilic sau tiron [13, 14, 15] etc.

Cromul se mai poate determina și prin substituție cu MgY^{2-} [16] sau prin titrarea de neutralizare a H_2Y^{2-} [17], iar din oțeluri se poate oxida la cromat, care apoi se precipită cu un exces cunoscut de Ba^{2+} , urmînd a se determina complexonometric excesul de Ba^{2+} [18].

Folosind complexonul III, cromul se poate determina și prin metode instrumentale, ca de ex. potențiomtric [1, 19], spectrofotometric [20, 21, 22, 23, 24] etc.

În lucrarea prezentă se propune o nouă metodă pentru determinarea cromului. Metoda se bazează pe retitrarea excesului de complexon III cu Co^{2+} în prezență de SCN^- și un cation organic R^+ (oxină, nitron etc.). După retitrarea excesului de complexon are loc reacția:



și apoi



Reacția (I) a fost folosită de Takamoto [25] pentru titrarea complexonului III în mediu de apă + acetonă. Cationul organic R^+ angajează anionul $[Co(SCN)_4]^{2-}$ într-un compus albastru, greu solubil în apă, conform reacției (II), ridicând astfel sensibilitatea reacției ionilor de cobalt cu sulfocianura, respectiv măbind precizia titrării. Reacția (II) a fost folosită de Cameron și Gibson [26] pentru determinarea cobaltului în prezență de sulfocianură și clorură de trifenilmethylarsoniu, cu punct final extras.

Modul de lucru. Proba care conține cel mult 0,9 mg Cr^{3+} , 20 ml, se tratează cu un exces dintr-o soluție 0,004 M sau 0,002 M de complexon III (în funcție de concentrația cromului), se fierbe, apoi se răcește la temperatura camerei și se adaugă 1–2 ml soluție saturată de sulfocianură, 1 ml soluție de oxină (1% în acetonă), iar final se adaugă atita acetonă, încît să fie aproximativ 80% din volumul total de soluție. În aceste condiții compusul $R_2[Co(SCN)_4]$ este solubil. Soluția astfel pregătită se titrează cu o soluție de 0,02 M de $Co(NO_3)_2$ dintr-o microbiuretă pînă la colorarea soluției în albastru sau albastru verzui (în funcție de concentrația de crom). Virajul este net.

În tabelul alăturat se dau rezultatele unei serii de determinări după această metodă.

Datele din tabel arată că metoda descrisă poate fi folosită cu succes la determinări rapide, în serie, eroarea fiind mai mică de $\pm 1,5\%$.

Observații. Datorită faptului că trebuie să se realizeze o concentrație mare în acetonă (80%), se recomandă ca volumul soluției de titrat să fie redus la minim. Cantitatea de sulfocianură de asemenea să nu fie prea mare, deoarece la o concentrație mai mare de sulfocianură apare o turbureală. Dacă aceasta totuși apare, soluția se poate limpezi ușor prin adaos de încă puțină acetonă. Este bine ca nici cantitatea de acetonă să nu fie prea mare, deoarece un exces mare de acetonă duce la stabilizarea complexului albastru înaintea punctului de echivalență, fapt ce va provoca erori în plus.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Doppler, R. Patzak, „Z. analyt. Chem.“, **152**, 45 [1956].
2. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, „Chemist-Analyst“, **44**, 35 [1955]; „Z. analyt. Chem.“, **149**, 137 [1956].
3. D. A. Aikens, Ch. N. Reilley, „Anal. Chem.“, **34**, 1, 707 [1962].
4. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, „Chemist-Analyst“, **46**, 92 [1957].
5. J. Kinnunen, B. Merikanto, „Chemist-Analyst“, **44**, 50 [1955].
6. P. Wehber, „Z. analyt. Chem.“, **149**, 241 [1956].
7. P. Wehber, „Z. analyt. Chem.“, **150**, 186 [1956].
8. P. Wehber, „Z. analyt. Chem.“, **151**, 276 [1956].
9. J. Sajó, „Magyar Kémiai Folyóirat“, **62**, 56 [1956].
10. J. Sajó, „Magyar Kémiai Folyóirat“, **62**, 176 [1956].
11. R. Weiner, E. Ney, „Z. analyt. Chem.“, **157**, 105 [1957].
12. H. Flaschka, F. Sadek, „Z. analyt. Chem.“, **149**, 345 [1956].
13. C. Liteanu, I. Crișan, C. Calu, „Revista de chimie“, **10**, 351 [1959]; „Z. analyt. Chem.“, **175**, 369 [1960].

14. C. Liteanu, I. Crişan, C. Calu, „Studia Univ. Babeş-Bolyai“, Series I, Fasc. 2 *Chemia*, 1959, pag. 106; „C.“ 1963, 633.
15. C. Liteanu, I. Crişan, „Studii şi cercet. chimie (Cluj)“, 12, 261 [1961].
16. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl. Stuttgart, 1956.
17. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, „*Helv. Chim. Acta*“, 31, 459 [1948].
18. K. Isagai, N. Tateshita, „*Japan Analyst*“, 4, 222 [1955]; „*Z. analyt. Chem.*“, 150, 362 [1956].
19. R. Patzak, G. Doppler, „*Z. analyt. Chem.*“, 156, 248 [1957].
20. O. Steinhäuser, „*Z. analyt. Chem.*“, 190, 148 [1962].
21. W. Nielsch, G. Böltz, „*Metall*“, 10, 916 [1956]; „*Z. analyt. Chem.*“, 155, 374 [1957].
22. Iu. I. Usatenko, E. A. Klimkovič, „*Zavods. Lab.*“, 22, 279 [1956].
23. A. M. Pinus, „*Zavods. Lab.*“, 23, 662 [1957].
24. Iu. I. Usatenko, E. A. Klimkovič, „*Trudi komisii po analiticeskoi himii*“, 8, (XI), 169 [1958].
25. S. Takamoto, „*Japan Analyst*“, 4, 178 [1955]; „*C. A.*“, 50, 10 596 h [1956].
26. A. J. Cameron, N. A. Gibson, „*Anal. Chim. Acta*“, 25, 429 [1961]; „*Z. analyt.-Chem.*“, 190, 331 [1962].

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ПОВТОРНЫМ ТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА С $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ В ПРИСУТСТВИИ РОДОНАТА И ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

(Резюме)

Предлагается новый метод комплексонометрического определения хрома. Метод основан на повторном титровании избытка комплексона III с Co^{2+} в присутствии SCN^- и органического катиона R^+ (оксин, нитрон и т.д.). Органический катион R^+ вовлекает анион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в синее соединение труднорастворимое в воде, растворимое в ацетоне, повышая чувствительность реакции ионов кобальта с родонатом, увеличивая, соответственно, точность титрования.

Проба, содержащая самое большее 0,9 мг Cr /20 мл, обрабатывается избытком раствора 0,004 М или 0,002 М комплексона III (в зависимости от концентрации хрома), варится, затем охлаждается при комнатной температуре, и прибавляется 1—2 мл. насыщенного раствора родоната, 1 мл. раствора оксина (1% в ацетоне), а в конце прибавляется столько ацетона, чтобы представлял приблизительно 80% из всего объёма раствора. Приготовленный таким образом раствор титруется раствором 0,02 м $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, находящимся в микробюретке, до окрашивания раствора в синий или зеленовато-синий цвет (в зависимости от концентрации хрома). Выраж чёток, с избытком 1—2 капль раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Так как следует осуществить большую концентрацию ацетона (80%), рекомендуется сокращение до минимума раствора для титрования. Количество родоната также не следует быть слишком большим, потому что при большей концентрации родоната появляется помутнение. Если последнее всё-таки появляется, раствор может легко отстояться прибавлением ещё немного ацетона. Рекомендуется использование малого количества ацетона, так как большой избыток ацетона приводит к стабилизации синего комплекса $\text{R}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ до точки эквивалентности — факт, вызывающий лишние погрешности.

DÉTERMINATION COMPLEXONOMÉTRIQUE DU CHROME PAR
RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON AVEC DU $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
EN PRÉSENCE DE SULFOCYANURE ET DE BASES ORGANIQUES

(Résumé)

On propose une nouvelle méthode pour la détermination complexométrique du chrome, en se basant sur le retitrage de l'excès du complexon III avec du Co^{2+} en présence de SCN^- et d'un cation organique R^+ (oxyne, nitron etc.). Le cation organique R^+ engage l'anion $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ dans un composé bleu peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acétone, et élève la sensibilité de réaction entre les ions de cobalt et de sulfocyanure, ou bien augmente la précision du titrage.

L'échantillon contenant 0,9 mg Cr/20 ml au plus est traité avec un excès d'une solution de 0,004 M ou 0,002 M de complexon III (en fonction de la concentration en chrome); on le porte à ébullition, ensuite on le refroidit à la température de la chambre et l'on y ajoute 1—2 ml de solution saturée de sulfocyanure, 1 ml d'oxyne (1% en acétone), et pour finir on ajoute encore autant d'acétone qu'il faut pour qu'elle représente à peu près 80% du volume total de la solution. La solution ainsi préparée est titrée avec une solution de 0,02 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ d'une microburette jusqu'à ce que la solution se colore en bleu ou bleu-verdâtre (en fonction de la concentration du chrome). Le virage est net, avec 1—2 gouttes de solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en excès.

Comme il faut réaliser une grande concentration en acétone (80%), il est utile de réduire au minimum le volume de la solution à titrer. De même, la quantité de sulfocyanure ne doit pas être trop grande, car pour une plus grande concentration du sulfocyanure il apparaît un aspect trouble. Si celui-ci se produit néanmoins, la solution peut être facilement clarifiée en y ajoutant encore un peu d'acétone. Cette quantité d'acétone non plus ne doit pas être très grande, car un trop grand excès d'acétone conduit à la stabilisation du complexe bleu $\text{R}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ avant le point d'équivalence, ce qui est de nature à provoquer des erreurs en plus.

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A CERIULUI
PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON
CU FeCl₃

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, VIORICA ALBERT

Ceriul a fost determinat pînă în prezent prin mai multe metode cu ajutorul complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic), dar acestea se bazează mai ales pe reacția de formare a complexonatului ceriului trivalent, care este un compus relativ stabil, așa cum se vede atît din constanta de formare a complexonatului protonic $K_{HCEY} = 10^{16,05}$ [1], cît și din constanta de formare a complexonatului neprotonic CeY^- , pentru care s-au dat valorile: $10^{15,80}$ [2, 3], $10^{15,39}$ [2], $10^{16,01}$ [2, 3], $10^{15,98}$ [3], $10^{16,8}$ [4], $10^{18,4}$ [5].

Reacția ionilor ceriului tetravalent (Ce^{4+} , $Ce(OH)_2^{2-}$, $CeOH^{3+}$ etc.) cu complexonul III a fost mai puțin studiată, datorită probabil atît echilibrelor mai complexe la care participă acești ioni, cît și ușurinței cu care se reduce la Ce^{3+} . Din aceste cauze nu se cunosc nici constantele de stabilitate ale complexonațiilor cerici. Se cunosc însă cîteva fapte care dau o oarecare imagine asupra reacției dintre complexonul III și ceriul tetravalent. Astfel, Majumdar și Chakraborty [6] au stabilit că paladiul se poate separa de unele elemente, printre care și Ce^{4+} , cînd acestea sînt mascate cu complexon III, la $pH = 3,5-8,5$, ceea ce arată că în aceste condiții complexonul ceric este suficient de stabil. Taketatsu [7], după fixarea thoriului și ceriului pe o rășină schimbătoare de ioni, a separat aceste elemente, la $pH = 3$, prin eluare cu o soluție de PbY^{2-} , cînd se eluează numai thoriul. Aceasta arată că reacția dintre PbY^{2-} și Ce^{4+} practic nu are loc, datorită probabil atît faptului că stabilitatea complexonatului ceric nu este mai mare decît a PbY^{2-} ($K_{PbY^{2-}} = 10^{18,04}$ [3]), cît și vitezei scăzute a reacției:



(aici s-a notat cu R rășina schimbătoare de ioni, iar cu Y^{4-} anionul acidului etilendiamintetraacetic). Observațiile noastre experimentale confirmă aceste concluzii.

Ceriul s-a determinat prin titrare directă cu complexon III în prezență de eriocrom negru T [8, 9, 10], roșu de brom-pirogalol [11], arsenazo [sarea trisodică a acidului 3-(2-arsono-fenil-azo)-4,5-dihidroxi-2,7-naftalin-disulfonic] la $\text{pH} = 6,2$ [12], alizarinsulfonat de amoniu și albastru de metilen, la $\text{pH} = 4$ [13], acid carminic [14], xilenoloranj [15, 16], chromazurol S [17] etc.

În afară de aceste metode, ceriul s-a determinat și prin retitrarea excesului de complexon cu diferiți ioni metalici, în prezență a câtorva sisteme de indicare. Astfel, Sajó [18] a propus determinarea Ce^{3+} prin retitrarea excesului de complexon III cu o soluție de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ în prezență de ferocianură-fericianură-benzidină sau prin retitrarea complexonului III eliberat din CeY^- , după tratarea acestuia din urmă cu NaF , în prezență a aceluiași indicator, folosind tot o soluție de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Același autor, într-o altă variantă [19] susține că se poate determina ceriul și prin retitrarea excesului de complexon III cu soluții de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} etc., în prezență de vanadiu și difenilcarbamidă. După Schwarzenbach [8, 27] ceriul s-ar putea determina și prin retitrarea excesului de complexon III cu Mg^{2+} , la $\text{pH} = 10$, în prezență de eriocrom negru T. Misumi și Taketatsu [20], au folosit această metodă la determinarea lantanidelor, după solvirea oxalaților acestor elemente în exces de complexon III, după care au retitrat excesul de complexon III cu o soluție de MgSO_4 , în prezență de eriocrom negru T.

Reilley, Schmid și Lamsen [21] au retitrat excesul de complexon III cu sare de zinc, pe cale potențimetrică, folosind un electrod de mercur. Determinarea ceriului s-a făcut și prin alte metode instrumentale, cum sînt cele optice, bazate pe formarea unui complexonat peroxiceric de culoare galbenă, care rezultă în urma reacției dintre sarea cerică, complexonul III și H_2O_2 , în mediu amoniacal [22, 23] sau pe folosirea complexonului III și a roșului de alizarină S [24]. Ceriul se poate determina complexometric și dintr-un amestec, după o separare cromatografică [25] sau cu ajutorul schimbătorilor de ioni [26] etc.

În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă pentru determinarea ceriului tetravalent, bazată pe retitrarea excesului de complexon III cu FeCl_3 , la $\text{pH} \sim 5$, în prezență de tiron sau acid sulfosalicilic. Determinarea este posibilă datorită atât stabilității relativ ridicate a complexonatului ceric, cât mai ales vitezei reduse a ecuației:



Modul de lucru. La soluția de sare cerică (care conține 5–60 mg Ce/50 ml) se adaugă un exces de complexon III (0,02 M), se lasă să stea 10–15 minute la temperatura camerei, după care se adaugă soluție tampon (acid acetic + acetat, de $\text{pH} = 5$) pînă se ajunge la $\text{pH} = 5$ și soluție de indicator (0,5 ml acid sulfosalicilic soluție apoasă 5% sau 5 picături soluție apoasă de tiron, 1%), iar final se retitrează excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de FeCl_3 , pînă la trecerea culorii de la galben-verzui la roșu-portocaliu, respectiv la albastru-verzui.

În tabelul nr. 1 se dau rezultatele obținute după această metodă în prezență de acid sulfosalicilic, iar în tabelul nr. 2 se dau rezultatele obținute în prezență de tiron.

Datele din tabele arată că metoda dă rezultate satisfăcătoare și reproductibile și ca atare poate fi folosită cu succes mai ales ca metodă rapidă pentru analize în serie.

Tabelul nr. 1

Tabelul nr. 2

mg ceriu		e%	mg ceriu		e %
luat	aflat		luat	aflat	
5,70	5,73	+ 0,52	5,70	5,70	± 0,00
5,70	5,70	± 0,00	5,70	5,70	± 0,00
5,70	5,73	+ 0,52	11,40	11,40	± 0,00
11,40	11,39	- 0,09	11,40	11,39	- 0,09
17,10	17,16	+ 0,35	17,10	17,12	+ 0,57
20,80	20,77	- 0,09	17,10	17,16	+ 0,35
28,50	28,39	- 0,38	17,10	17,10	± 0,00
28,50	28,41	- 0,31	20,80	20,85	+ 0,28
28,50	28,43	- 0,25	20,80	20,84	+ 0,19
34,20	34,37	+ 0,38	20,80	20,78	- 0,09
34,20	34,19	- 0,03	28,50	28,56	+ 0,21
34,20	34,19	- 0,03	28,50	28,56	+ 0,21
39,90	40,35	+ 1,14	28,50	28,49	- 0,04
39,90	39,88	- 0,05	34,20	34,23	+ 0,09
			34,20	34,19	- 0,03
			39,90	39,97	+ 0,17
			39,90	39,88	- 0,05
			45,60	45,60	± 0,00
			45,60	45,60	± 0,00
			49,30	49,32	+ 0,04
			49,30	49,32	+ 0,04
			57,00	57,00	± 0,00
			57,00	57,03	+ 0,05

Observații. S-a observat că atunci când se iau cantități mai mici de ceriu, formarea complexonatului ceric are loc mai încet (culoarea galbenă a soluției dispăre încet), dar când s-au luat cantități mai mari, formarea complexonatului a avut loc chiar în timpul adăugării soluției de complexon III.

Încercările făcute la pH = 1-4 au arătat că se obțin rezultate mult mai mici, probabil datorită atât scăderii stabilității complexonatului ceric, cât și probabil creșterii vitezei reacției II.

La cantități mai mari de ceriu s-a dovedit a fi un indicator mai bun tironul, deoarece în aceste condiții încercările făcute în prezență de acid sulfosalicilic au dat rezultate mai puțin precise.

Titrul soluției de sulfat ceric a fost stabilit iodometric și gravimetric.

BIBLIOGRAFIE

1. R. C. Vickery, „J. Chem. Soc.“, 1817 [1951]; 421, 1895 [1952].
2. E. J. Wheelwright, F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, „J. Am. Chem. Soc.“, 75, 4196 [1953].
3. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, „Helv. Chim. Acta“, 37, 937 [1954].
4. V. P. Șvedov, A. V. Stepanov, „Radiochimia“, 1, 162 [1959].
5. V. P. Șvedov, A. V. Stepanov, „Radiochimia“, 2, 261 [1960].
6. A. K. Majumdar, M. M. Chakrabartty, „Z. analyt. Chem.“, 165, 100 [1959].

7. T. Taketatsu, „Bull. Chem. Soc. Japan“, 32, 291 [1959]; „Z. analyt. Chem.“, 172, 285 [1960].
8. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl. Stuttgart, 1956, pag. 61.
9. G. Brunisholz, R. Cahen, „Helv. Chim. Acta“, 39, 2136 [1956].
10. M. Maki, „Japan Analyst“, 6, 779 [1957]; „Z. analit. Chem.“, 165, 58 [1959].
11. A. Jenickova, V. Suk, M. Malát, „Chem. listy“, 50, 760 [1956]; „Coll. Czech. Chem. Commun.“, 21, 1257 [1956].
12. J. S. Fritz, R. T. Oliver, D. J. Pietrzyk, „Anal. Chem.“, 30, 1111 [1958].
13. G. Brunisholz, R. Cahen, „Helv. Chim. Acta“, 39, 324 [1956].
14. J. Dobrowolski, „Chem. analit. (Warszawa)“, 3, 609 [1958]; „Z. analyt. Chem.“, 172, 125 [1960].
15. J. Körbl, R. Pribil, A. Emr, „Chemist-Analyst“, 45, 102 [1956]; „Coll. Czech. Chem. Commun.“, 22, 961 [1957].
16. J. Walczynska, „Chem. analit. (Warszawa)“, 6, 969 [1961]; „Z. analyt. Chem.“, 195, 128 [1963].
17. M. Malát, M. Tenorova, „Chem. listy“, 51, 2135 [1957]; „Z. analyt. Chem.“, 163, 129 [1957].
18. J. Sajó, „Magyar Kémiai Folyóirat“, 62, 56 [1956].
19. J. Sajó, „Magyar Kémiai Folyóirat“, 62, 176 [1956].
20. S. Misumi, T. Taketatsu, „Bull. Chem. Soc. Japan“, 32, 873 [1959]; „Z. analyt. Chem.“, 751, 369 [1960].
21. Ch. N. Reilley, R. W. Schmid, D. W. Lamsen, „Anal. Chem.“, 30, 953 [1958].
22. M. Malinek, L. Klir, „Chem. listy“, 50, 1317 [1956]; „Z. analyt. Chem.“, 156, 297 [1957].
23. A. K. Babko, O. M. Eremenko, „J. anal. himii“, 13, 206 [1958].
24. K. Y. Bril, S. Holzer, B. Réthy, „Anal. Chem.“, 31, 1353 [1959].
25. G. Brunisholz, J. P. Quincke, „Chimia (Aaran)“, 14, 343 [1960]; „Z. analyt. Chem.“, 184, 50 [1961].
26. G. Brunisholz, „Helv. Chim. Acta“, 40, 2004 [1957].
27. R. Pribil, *Complexonii în chimia analitică*, Editura tehnică, București, 1961 (trad. din l. cehă), pag. 262.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ ПОВТОРНЫМ ТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА С FeCl_3

(Резюме)

Приводится новый метод определения четырёхвалентного церия, основанный на повторном титровании избытка комплексона III с FeCl_3 , при $\text{pH}=5$, в присутствии тирона или сульфосалициловой кислоты. Определение возможно благодаря как относительно повышенной устойчивости цериевого комплексоната, так и, главным образом, сокращённой скорости реакции (II).

К раствору цериевой соли (содержащей 5—60 мг. Се/50 мл.) прибавляется избыток комплексона III (0,02 M), оставляется 10'—15' при комнатной температуре, затем приводится к $\text{pH}=5$ буферным раствором (уксусная кислота + ацетат с $\text{pH}=5$); прибавляется раствор индикатора (0,5 мл. водного раствора, 5% сульфосалициловой кислоты или 5 капель 1% водного раствора тирона). В конце повторно титруется избыток комплексона III раствором FeCl_3 0,02M, до перехода цвета от зеленовато-жёлтого к красно-оранжевому, соответственно к зеленовато-синему цвету. На таблице №1 даны результаты, полученные в присутствии сульфосалициловой кислоты, а на таблице №2 — результаты, полученные в присутствии тирона.

Отмечено, что скорость образования цериевого комплексоната понижена, всё-таки при количествах больше 20—30 мг. Ce/50мл. раствора реакция образования имеет место как раз во время прибавления раствора комплексона III.

Попытки, сделанные при pH = 1—4, показали получение результатов на много меньших, вероятно из-за снижения устойчивости цериевого комплексоната и повышения скорости реакции замещения (II).

Титр раствора сульфата церия был установлен йодометрически и гравиметрически.

DETERMINATION COMPLEXONOMETRIQUE DU CERIUM PAR RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON AVEC DU FeCl_3

(Résumé)

On présente une nouvelle méthode pour la détermination du cérium tétravalent, fondée sur le retitrage de l'excès de complexon III avec du FeCl_3 , à un pH 5, en présence de tiron ou d'acide sulfosalicylique. La détermination peut être faite grâce à la faible vitesse de réaction (II).

On ajoute à la solution de sel cérique contenant 5—60 mg Ce/50 ml un excès de complexon III (0,02 M), on la laisse reposer 10—15 minutes à la température de la chambre, ensuite on la reporte à un pH 5 avec une solution-tampon (acide acétique + acétate, de pH = 5) et on lui ajoute une solution d'indicateur (0,5 ml de solution aqueuse de 5% d'acide sulfosalicylique ou 5 gouttes de solution aqueuse de 1% de tiron de 1%). Pour finir on retitre l'excès de complexon III avec une solution 0,02 M de FeCl_3 jusqu'à ce que sa couleur passe du jaune-verdâtre au rouge-orange ou bien au bleu-verdâtre. Le tableau n° 1 donne les résultats obtenus en présence d'acide sulfosalicylique, le tableau II indique les résultats obtenus en présence de tiron.

On a observé que la vitesse de formation du complexonate cérique est réduite; néanmoins, pour les quantités supérieures à 20—30 mg Ce/50 ml de solution de complexon III.

Les essais faits à un pH = 1—4 ont prouvé qu'on obtient des résultats bien moindres, probablement à cause de la diminution de stabilité du complexonate cérique et de la croissance de vitesse de la réaction de substitution (II).

Le titre de la solution de sulfate cérique a été établi par iodométrie et gravimétrie.

The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the United States. It covers the period from the early years of settlement to the present day. The author discusses the various factors which have influenced the development of the country, including geography, climate, and the influence of different groups of immigrants.

The second part of the book is a detailed study of the American Revolution. It examines the causes of the war, the course of the fighting, and the final outcome. The author also discusses the significance of the Revolution in the history of the United States.

The third part of the book is a study of the American Civil War. It discusses the causes of the war, the course of the fighting, and the final outcome. The author also discusses the significance of the Civil War in the history of the United States.

The fourth part of the book is a study of the American West. It discusses the early years of settlement, the discovery of gold, and the development of the frontier. The author also discusses the significance of the West in the history of the United States.

The fifth part of the book is a study of the American South. It discusses the early years of settlement, the development of the plantation system, and the struggle for civil rights. The author also discusses the significance of the South in the history of the United States.

The sixth part of the book is a study of the American industrial revolution. It discusses the early years of settlement, the development of the factory system, and the rise of the industrial class. The author also discusses the significance of the industrial revolution in the history of the United States.

The seventh part of the book is a study of the American foreign policy. It discusses the early years of settlement, the development of the Monroe Doctrine, and the rise of the United States as a world power. The author also discusses the significance of the foreign policy in the history of the United States.

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

Date noi despre bentonita de la Orașul Nou (Reg. Maramureș)

de

E. FELSZEGHY, E. STOICOVICI, L. NAGY, P. KRÖBL, I. LITERAT, M. ILIEȘ

Bentonita de la Orașul Nou (Reg. Maramureș) este cunoscută de multă vreme ca una dintre argilele noastre montmorillonitice cu bune însușiri de pământ decolorant. O parte din proprietățile ei fiind cunoscute, în cercetarea noastră ne-am limitat la studiul următoarelor caracteristici: analiza granulometrică; analiza chimică și mineralogică pe fracțiuni granulometrice; analiza termogravimetrică între temperaturile 200°C și 900°C, adsorbția vaporilor de benzen pe diferite fracțiuni granulometrice cu evaluarea suprafeței specifice.

În materialul care ne-a fost pus la dispoziție de către Combinatul chimic din Baia Mare, nu am putut decela varietăți mineralogice sau fizico-chimice distincte. Materialul este practic lipsit de substanțe organice.

1. Pentru determinarea *compoziției granulometrice* am efectuat analiza de sedimentare după metoda Atterberg. În acest scop materialul a fost eliberat de fracțiunile grosiere prin cerneră umede succesive pe sitele de 2 mm și 0,25 mm și apoi a fost uscat la 110°C.

Analiza de sedimentare s-a efectuat pe probe suspendate într-o soluție de amoniac 1/100 molară și dispersate prin agitare mecanică timp de 3 ore. Rezultatul determinărilor este arătat în tabelul nr. 1.

Se constată o *compoziție granulometrică* avantajoasă din mai multe puncte de vedere și anume:

— componentele cu diametrul mai mare ca 2 mm lipsesc aproape, la fel și fracțiunea de nisip grosier (de la 0,25 mm până la 2 mm) este prezentă într-o proporție mică, nesupărătoare pentru multe aplicații practice;

Tabelul nr. 1

Compoziția granulometrică

Fracțiune granulometrică ø aparent		
I	peste 2 mm	0,10%
II	2 — 0,25 mm	3,44%
III	0,25—0,02 mm	32,05%
IV	0,02—0,002 mm	34,42%
V	sub 0,002 mm	27,72%
	Pierderi	2,27%

— masa materialului este repartizată uniform pe fracțiunile cu diametrul mai mic ca 0,25 mm, remarcabil fiind conținutul ridicat în componentele granulometrice cele mai fine: mai mici ca 0,002 mm. Proporția procentuală a acestora — 27,73 % — întrece chiar pe cea a bentonitei de la Ocna-Mureș, calificată ca cea mai bogată în argilă fină dintre bentonitele descrise în comunicările noastre anterioare.

Datorită acestei omogenități (care se manifestă și în ceea ce privește suprafața specifică) materialul se pretează la întrebunțări ca pământ decolorant fără o prealabilă separare pe fracțiuni granulometrice, îndepărtarea puținelor componente grosiere devenind necesară numai în cazuri speciale.

2. *Analiza mineralogică* a arătat că fracțiunile granulometrice susmenționate se deosebesc între ele prin natura mineralelor conținute.

Fracțiunea sub 0,002 mm este formată dintr-un amestec de montmorillonit și de sericit, cu predominarea primului mineral.

Atât structura cât și compoziția mineralogică sînt foarte omogene.

Fracțiunea cu diametrul între 0,02 și 0,002 mm este formată din agregate lamelare de montmorillonit-sericit, cimentate cu limonit. În această fracțiune mai apar și cristale granulare de cuarț.

Fracțiunea mai grosieră, cu diametrul componentelor cuprins între 0,25 și 0,02 mm, este formată din agregate de montmorillonit, alături de fragmente de piroxen (cu diametrul de 0,1—0,2 mm) și de agregate de limonit (0,25—0,15 mm diametrul). Agregatele de montmorillonit sînt cimentate tot cu limonit.

Fracțiunea cu diametrul între 0,25 și 2,0 mm, conține gel de silice (calcedonie), limonit — în agregate de granule criptocristaline — și fragmente de roci silicioase (riolit și cuarțit).

3. Datele analizei microscopice sînt confirmate și de rezultatul *analizei chimice* pe fracțiuni granulometrice, arătat în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Compoziția chimică pe fracțiuni granulometrice

Formula	% în materia uscată a fracțiunii		
	0,25—0,02 mm	0,02—0,002 mm	sub 0,002 mm
SiO ₂	64,95	59,45	57,65
Sesquioxizi	23,22	21,29	22,56
Al ₂ O ₃	19,10	17,06	19,55
Fe ₂ O ₃	4,13	4,21	3,02
CaO	2,59	4,09	2,92
MgO	1,37	3,04	2,93
Sulf total	0,09	0,15	0,19
CO ₂	1,19	2,40	1,41

Pierderile la calcinare și apa de constituție sînt date la analiza termogravimetrică.

Raportul molecular SiO₂: Al₂O₃ de 5,77; 5,92 și 5,00 la fracțiunile III, IV și V constituie un indiciu pentru caracterul montmorillonitic al argilei, știut fiind că la montmorillonit acest raport are valoarea 4 față de 2 cît este valoarea lui la caolin. Mai apropiată de valoarea teoretică este cea a fracțiunii de argilă fină (sub 0,002 mm) pentru care analiza mineralogică

a pus în evidență cel mai ridicat conținut de montmorillonit, lipsind aproape complet calcedonia, rocile silicioase și cuarțul liber. Prezența acestora în fracțiunile III și IV justifică conținutul mai ridicat în bioxid de siliciu al lor. La fel și prezența limonitului în aceste fracțiuni își are corespondentul în creșterea cu cca. 1% a conținutului de Fe_2O_3 față de fracțiunea granulometrică cea mai fină, recomandabilă din acest motiv cu precădere la utilizări mai prețioase ca: prepararea unor suporti de catalizatori, etc.

4. *Analiza termogravimetrică* a materialului sortat pe fracțiuni s-a efectuat între temperaturile $20^\circ C$ și $900^\circ C$ folosind un dispozitiv de balanță termogravimetrică după L. Erdey, Fr. Paulik și J. Paulik [6]. Încălzirea s-a făcut în aer, în creuzet de porțelan, la un regim de creștere a temperaturii de $10^\circ C$ pe minut.

Din figurile 1—5, care reprezintă curbele termogravimetrice (TG, cu linie plină) și termoderivate (TGD — punctat) se constată următoarele:

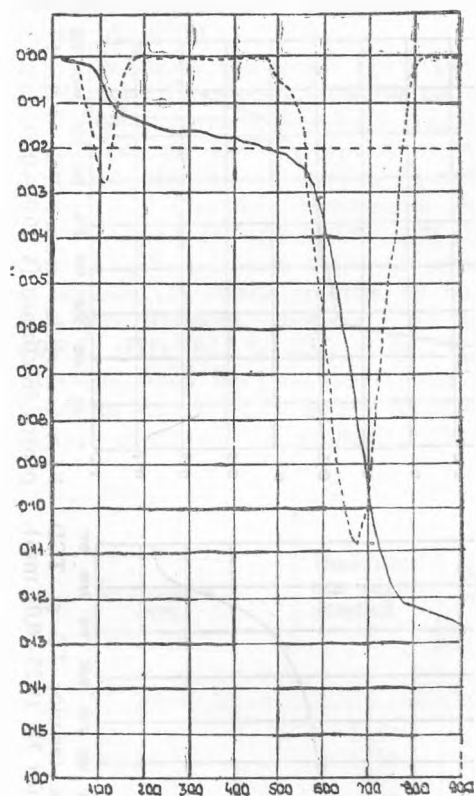


Fig. 1. Curbele termice TG și TGD pentru caolin de Aghireș.

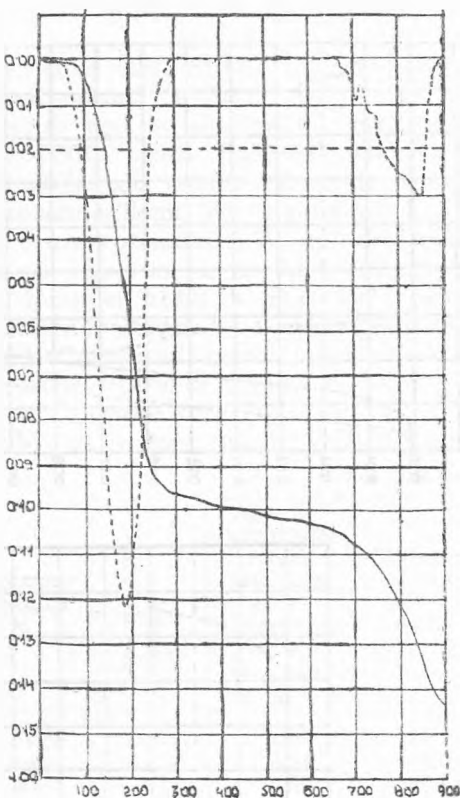


Fig. 2. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea montmorillonitică a bentonitei de la Valea Chioarului (Reg. Maramureș)

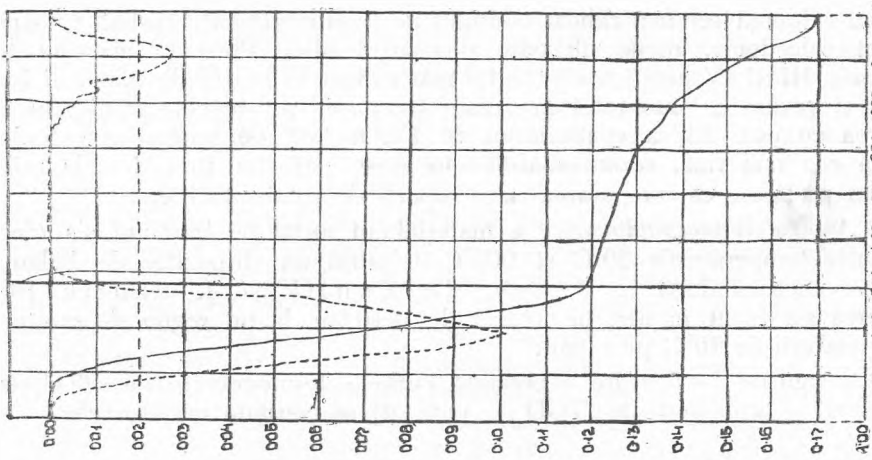


Fig. 5. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea V (sub 0,002 mm).

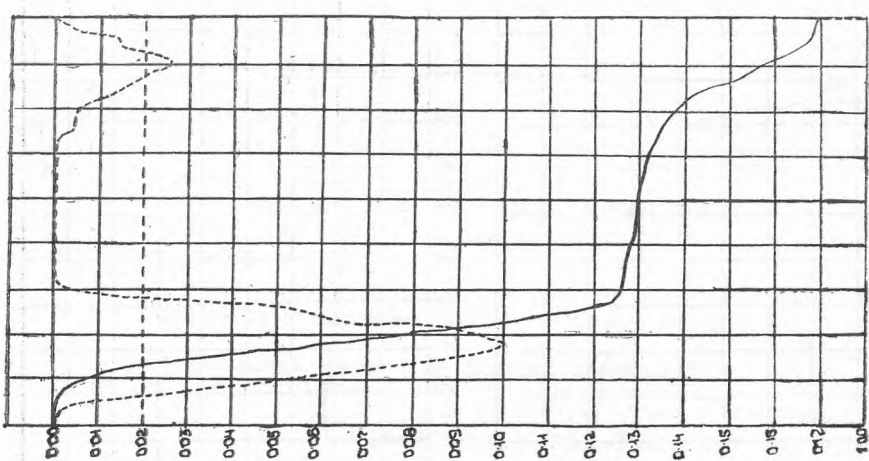


Fig. 4. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea IV (0,02—0,002 mm).

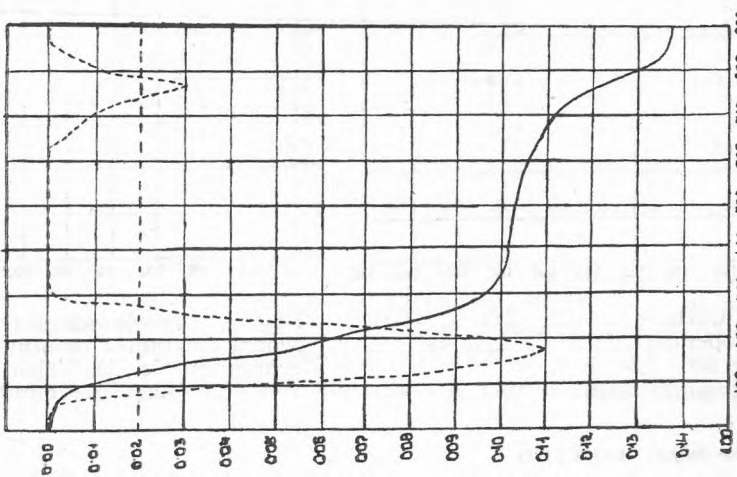


Fig. 3. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea III (0,25—0,02 mm).

Pierderea apei are loc în două etape și anume: sub 200°C apa higroscopică și absorbită iar în jur de 800°C apa de constituție (chimic legată). Pentru precizarea comportării fracțiunilor și a componentelor lor, am înregistrat curbele TG și TGD pentru caolin de Aghireș (1) și pentru fracțiunea montmorillonitică (2) extrasă prin centrifugare la 3000 Rot/min. din bentonita de la Valea Chioarului.

Se observă deosebiri între fracțiunile bentonitei studiate și termenul martor. Astfel dacă pentru toate fracțiunile apa legată fizic este eliminată la 170—180°C, pierderea apei de constituție arată particularități distincte.

Cu cât fracțiunea este mai mărunță cu atât temperatura de deshidratare este mai apropiată de 800°C. Fenomenul reiese evident din forma maximelor curbelor TGD. Se confirmă astfel datele de analiză mineralogică și chimică, anume că procentul de montmorillonit crește cu finețea componentelor.

Astfel fracțiunea III (0,25—0,02) care conține mai puțin montmorillonit, are maximul vitezei de deshidratare (TGD) plasat la 760—770°C, fracțiunile IV (0,02—0,002) și V cu conținut din ce în ce mai bogat în montmorillonit în jur de 800°C.

Fracțiunea sub 0,002 (V) depășește chiar 800—810°C, apropiindu-se de fracția montmorillonitică martor cu viteza maximă la 850°C.

Același lucru îl dovedește conținutul de apă de constituție, a cărui valori recalculat de 3,50%, respectiv 4,24 și 4,50% pentru fracțiunile III, IV, V, arată de asemenea o creștere a conținutului de montmorillonit în ordinea enumerării. Calculul conținutului de montmorillonit din conținutul în apă chimic legată, întâmpină dificultăți din cauza conținutului de apă din sericit, care la multe ocurențe tipice de sericit are valori în jur de 3,5%. Exprimând și sericitul în montmorillonit, în baza formulei $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ pentru cele trei fracțiuni, conținutul de montmorillonit-sericit se poate evalua la 69,8% (III), 84,5% (IV) și 89,7% (V). Conținutul aparent mai ridicat al ultimelor două fracțiuni decît chiar al probei etalon se explică în parte prin prezența sericitului în aceste fracțiuni iar în parte prin faptul (arătat într-o lucrare anterioară) [2, publicația din 1958] că bentonita de la Valea Chioaru-

Tabul nr. 3

Granulația mm	Umiditatea higroscopică %	Substanțe organice %	Apă de constituție %	Apă de constituție recalculată fără umid. higrosc.+ subst. organice %	Montmorillonit $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 1H_2O$ %
Sub 0,002	11,99	1,05	3,91	4,50	89,7
0,002—0,02	12,56	0,66	3,68	4,24	84,5
0,02—0,25	9,73	0,87	3,13	3,50	69,8
Montmorillonit*	9,65	0,66	3,73	4,16	83,0
Caolin**	1,48	0,55	10,65	10,87	—

* Concentrat prin centrifugare la 3000 rotații pe minut din bentonita de la Valea Chioarului.

** de Aghireș.

lui conține alături de montmorillonit cantități apreciabile de acid silicic foarte fin dispers, care însoțește montmorillonitul chiar și la centrifugare.

5. *Studiul structurii și proprietăților sorbante* s-a efectuat pe fracțiunile III, IV, și V, reprezentând la un loc aproape 95% din masa materialului.

Determinările s-au făcut după metoda cinetică de desorbție a lui G. N i a c [4], care dă rezultate mulțumitoare pentru evaluarea suprafeței specifice și a repartiției porilor după volum și rază. Ca adsorbant s-a folosit benzenul.

Valorile obținute la desorbție pe cele trei fracțiuni examinate sînt date în tabelele nr. 4, 5, 6, și reprezentate grafic în figurile 6a (III și IV) și 7a (V).

Se observă că pentru cele trei fracțiuni curbele sînt foarte apropiate, deci ele corespund la fel de bine la întrebunțări ca pămînt decolorant și catalizator, ținînd cont și de conținutul lor foarte apropiat de fier și silice liberă.

Tabelul nr. 4

Desorbția benzenului pe fracțiunea de
0,25—0,02 mm
Proba: 2,24955 g

Nr. crt.	P/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,00	0,6082	0,2703
2	0,98	0,5882	0,2614
3	0,96	0,5782	0,2570
4	0,95	0,4682	0,2081
5	0,94	0,4582	0,2036
6	0,93	0,4382	0,1948
7	0,92	0,4182	0,1859
8	0,86	0,3982	0,1770
9	0,84	0,3582	0,1592
10	0,81	0,3382	0,1503
11	0,80	0,2982	0,1325
12	0,77	0,2782	0,1236
13	0,76	0,2682	0,1192
14	0,73	0,2582	0,1147
15	0,71	0,2482	0,1103
16	0,65	0,2382	0,1058
17	0,62	0,2282	0,1014
18	0,60	0,2182	0,0969
19	0,58	0,2082	0,0925
20	0,53	0,1982	0,0881
21	0,47	0,1782	0,0792
22	0,45	0,1682	0,0747
23	0,42	0,1582	0,0703
24	0,39	0,1482	0,0649
25	0,35	0,1382	0,0614
26	0,32	0,1282	0,0569
27	0,30	0,1182	0,0525
28	0,25	0,1082	0,0480
29	0,21	0,0982	0,0430
30	0,20	0,0882	0,0392
31	0,15	0,0782	0,0347
32	0,12	0,0682	0,0303
33	0,10	0,0582	0,0258
34	0,07	0,0482	0,0214

Tabelul nr. 5

Desorbția benzenului pe fracțiunea de
0,02—0,002 mm
Proba: 1,9952 g

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,00	0,8225	0,4122
2	0,99	0,8025	0,4013
3	0,98	0,7925	0,3963
4	0,97	0,6525	0,3263
5	0,96	0,6425	0,3213
6	0,95	0,6325	0,3163
7	0,94	0,5625	0,2813
8	0,92	0,4625	0,2313
9	0,90	0,4225	0,2113
10	0,88	0,3825	0,1913
11	0,86	0,3325	0,1663
12	0,83	0,3225	0,1613
13	0,80	0,3125	0,1563
14	0,79	0,3025	0,1513
15	0,78	0,2825	0,1413
16	0,77	0,2725	0,1363
17	0,74	0,2525	0,1263
18	0,69	0,2325	0,1163
19	0,67	0,2125	0,1063
20	0,62	0,2025	0,1013
21	0,56	0,1825	0,0913
22	0,51	0,1725	0,0863
23	0,46	0,1625	0,0813
24	0,42	0,1525	0,0763
25	0,38	0,1425	0,0713
26	0,34	0,1325	0,0633
27	0,31	0,1225	0,0613
28	0,26	0,1125	0,0563
29	0,22	0,1025	0,0513
30	0,18	0,0925	0,0463
31	0,12	0,0825	0,0413
32	0,10	0,0725	0,0363
33	0,07	0,0625	0,0313
34	0,05	0,0525	0,0263

Tabelul nr. 6

Desorbția benzenului pe fracțiunea sub 0,002 mm
Proba: 0,9463 g

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,00	0,2610	0,274
2	0,97	0,2510	0,264
3	0,96	0,2410	0,254
4	0,96	0,2310	0,243
5	0,96	0,2210	0,233
6	0,95	0,2110	0,222
7	0,96	0,2010	0,215
8	0,97	0,1910	0,200
9	0,98	0,1810	0,190
10	0,97	0,1710	0,180
11	0,96	0,1610	0,169
12	0,94	0,1510	0,158
13	0,90	0,1410	0,148
14	0,89	0,1310	0,138
15	0,83	0,1210	0,127
16	0,82	0,1110	0,117
17	0,76	0,1010	0,106
18	0,71	0,0910	0,0955
19	0,64	0,0810	0,0850
20	0,56	0,0710	0,0746
21	0,48	0,0610	0,064
22	0,40	0,0510	0,0536
23	0,31	0,0410	0,0430
24	0,21	0,0310	0,0326
25	0,17	0,0210	0,0220
26	0,084	0,0110	0,0130

Tabelul nr. 7

Desorbția benzenului pe fracțiunea de 0,25—0,02 mm, linearizare BET

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g/g	Volumul benzenului adsorbit V = ml/g	$\frac{p}{v(p_0-p)}$
1	0,35	0,0614	0,0705	7,64
2	0,32	0,0569	0,0654	7,20
3	0,30	0,0525	0,0603	7,12
4	0,25	0,0480	0,0551	6,06
5	0,21	0,0436	0,0500	5,33
6	0,20	0,0392	0,0450	5,57
7	0,15	0,0347	0,0399	4,44
8	0,12	0,0303	0,0348	3,92
9	0,10	0,0258	0,0296	3,76
10	0,07	0,0214	0,0246	3,06

Tabelul nr. 8

Desorbția benzenului pe fracțiunea de 0,02—0,002 mm, linearizare BET

Nr. crt.	p/p_0	Benzenul adsorbit g/g	Volumul benzenului adsorbit $V = \text{ml/g}$	$\frac{p}{v(p_0 - p)}$
1	0,38	0,0713	0,0820	7,48
2	0,34	0,0663	0,0762	6,76
3	0,31	0,0613	0,0705	6,39
4	0,26	0,0563	0,0647	5,44
5	0,22	0,0513	0,0590	4,79
6	0,18	0,0463	0,0532	4,14
7	0,12	0,0413	0,0475	2,87
8	0,10	0,0363	0,0417	2,66
9	0,07	0,0313	0,0360	2,09
10	0,05	0,0263	0,0302	1,74

Tabelul nr. 9

Desorbția benzenului pe fracțiunea sub 0,002 mm, linearizare BET.

Nr. crt.	p/p_0	Benzenul adsorbit g/g	Volumul benzenului adsorbit $V = \text{ml/g}$	$\frac{p}{v(p_0 - p)}$
1	0,48	0,064	—	—
2	0,40	0,0536	0,0611	10,5
3	0,31	0,0430	0,0480	9,33
4	0,21	0,0326	0,0364	7,31
5	0,17	0,0220	0,0248	8,26
6	0,084	0,0116	0,0130	4,48

În tabelele 7, 8, 9, am dat valorile pentru volumul de benzen adsorbit în ml/g precum și valoarea $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ obținută prin linearizare BET.

Valorile apar numai pentru presiunile relative 0,05 și 0,35, limite ale domeniului de valabilitate a teoriei BET.

Rezultă din prelucrarea datelor experimentale o suprafață specifică de 230 m²/g pentru fracțiunea cu diametrul între 0,25—0,02 mm, 235 m²/g pentru fracțiunea 0,02—0,002 mm, respectiv 200 m²/g pentru fracțiunea sub 0,002 mm.

Acest fapt dovedește că în fracțiunile grosiere sînt aglomerate cu porozitate ridicată, ca și în fracțiunea fină.

6. *Concluzii.* Materialul de la Orașul Nou arată o distribuie uniformă pe fracțiunile granulometrice de argilă grosieră, mijlocie și fină și un conținut ridicat de 27,73% în granule mai mici ca 0,002 mm. Fracțiunile cu diametrul sub 0,25 mm, reprezentând cca 95% din masa bentonitei, sînt bogate în

aglomerate cu porozitate ridicată, constituind un material cu bune proprietăți sorbante. Analiza mineralogică și chimică arată că cea mai bogată în montmorillonit (asociat cu sericit) și mai săracă în componente mineralogice accesorii este fracțiunea de argilă fină (sub 0,002 mm) care în consecință se pretează la utilizări pretențioase — ca suport de catalizator sau catalizator etc.

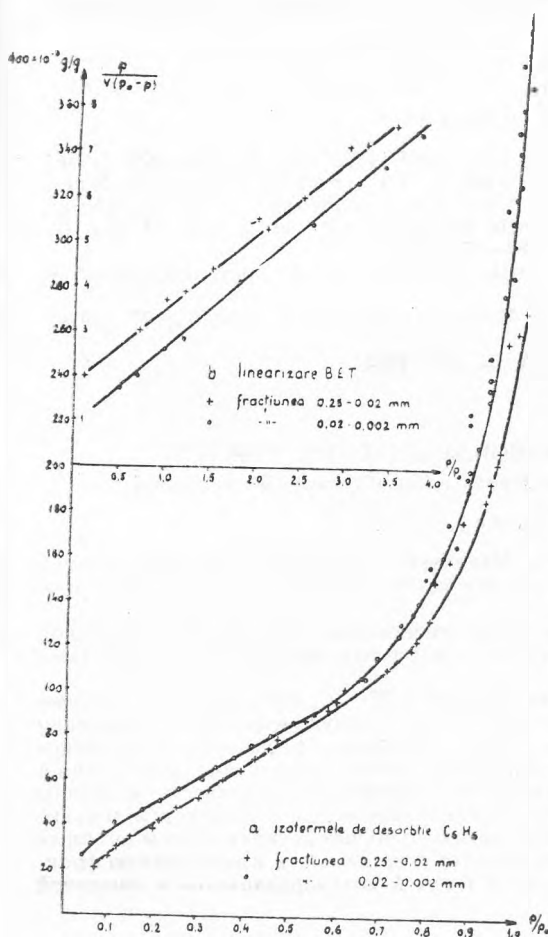


Fig. 6. a — Izotermele de desorbție a C_6H_6 pe fracțiunile III și IV. b — Linearizarea BET pe fracțiunile III și IV.

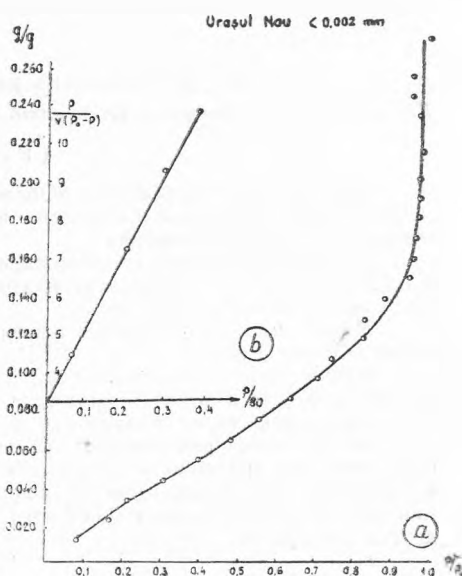


Fig. 7 a — Izotermele de desorbție pe fracțiunea V. b — Linearizare BET pe fracțiunea V.

În celelalte fracțiuni, sînt prezente în cantități mai mari minerale accesorii limonit (în toate), cuarț cristalizat granular (în fracțiunea de 0,02—0,002 mm), piroxen (în fracțiunea de 0,25—0,02 mm), calcedonie, riolit și cuarțit (în fracțiunea grosieră de 2—0,25 mm).

Curbele de deshidratare dovedesc de asemenea caracterul montmorillonitic al bentonitei.

În ceea ce privește proprietățile sorbante fracțiunii¹⁾ granulometrice arată o comportare asemănătoare avînd suprafața specifică de același ordin de mărime: cca. 200 m²/g. Deci ca pămînt decolorant se poate folosi materialul integral, chiar în stare neactivată.

BIBLIOGRAFIE

1. Dubinin, „Journ. fiz. him.” 30, nr. 7, 1652—1661 [1956]; nr. 8, 1840—1851 [1956].
2. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulcsár, L. Literat, L. Nagy, E. Stoicovici, I. Soos, „Inst. politehnic Cluj, Lucr. științifice” 1, 31—45 [1958]; 2, 146—170 [1959]; „Studia Universitatis Babeș-Bolyai” ser. I fasc. 2 Chemia, 175—192 [1959]; ser. Chemia fasc. 1, 87—97 [1962].
3. E. Felszeghy și L. Literat, „Inst. politehnic Cluj, Lucr. științifice” 2, 171—179 [1959].
4. G. Niac, „Studia Universitatum V. Babeș et Bolyai”, 3, Chemia, 77 [1958].
5. „Przemysł. chemiczny” 1951, 78—80.
6. Ungarische Patent-Anmeldung 2251/P.A. — 417, 1954.

К ИССЛЕДОВАНИЮ КОЛЛОИДНЫХ ГЛИН РНР (VII)

Новые данные относительно бентонита из Орашул-Ной (Область Марамуреш)

(Резюме)

Бентонит из Орашул-Ной (Область Марамуреш) является монтмориллонитной глиной с основной массой составленной из смеси монтмориллонита и серицита, с преобладанием первого минерала.

Данные компоненты сопровождаются бурым железняком, пироксеном, халцедоном и следами риолита и кварцита, находящимися в разных пропорциях в различных гранулометрических фракциях.

Малое содержание зёрен с размерами больше 0,25 мм., однообразное распределение остатка (приблизительно 95%) материала по гранулометрическим фракциям 0,25—0,02 мм, 0,02—0,002 мм. и с диаметром меньше 0,002 мм., повышенное содержание монтмориллонита в этих 3 фракциях (доказанное минералогическим, химическим и термогравиметрическим анализом), а также специфическая поверхность величины того же порядка: приблизительно 200 м²/г, делают возможным полное использование материала для практических целей. Лишь в исключительных случаях авторы прибегли к удалению посредством отсеивания грубозернистого песка или к изолированию фракции мелкой глины (меньше 0,002 мм.), самой богатой монтмориллонитом и лишенной других минералов.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES ARGILES COLLOÏDALES DE LA R. P. ROUMAINE (VI)

Nouvelles données sur la bentonite d'Orașul Nou (Rég. de Maramureș)

(Résumé)

La bentonite d'Orașul Nou (région de Maramureș) est une argile montmorillonitique à masse fondamentale formée d'un mélange de montmorillonite et de séricite, avec prédominance de la première. Ces composants sont accompagnés de limonite, pyroxène, calcédoine, de fragments de riolite et de quartzite, présents en différentes proportions dans les diverses fractions granulométriques.

Le faible contenu en granules supérieurs à 0,25 mm, la distribution uniforme du matériel restant (donc de cca 95%) en fractions granulométriques de 0,25—0,02 mm, 0,02—0,002 mm et à diamètres inférieurs à 0,002 mm, le contenu élevé en montmorillonite dans ces trois fractions (attesté par les analyses minéralogique, chimique et thermogravimétrique), ainsi que la surface spécifique du même ordre de grandeur (200 m²/g environ) permettent l'utilisation intégrale du matériel à différentes fins pratiques. Il ne faut recourir que pour des cas exceptionnels à l'élimination par tamisage du sable grossier ou à l'isolement des fractions d'argile fine (au-dessous de 0,002 mm), les plus riches en montmorillonite et les plus pauvres en autres minéraux.

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A MOLIBDATULUI PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON CU FeCl_3

de

CANDIN LITEANU, ION CRIȘAN, FLORICA GHEORGHE

Molibdatul s-a determinat cu ajutorul complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) folosind câteva din procedeele generale pentru determinarea anionilor.

Încă în 1948, Biedermann și Schwarzenbach [1] au propus să se determine molibdatul prin substituție cu complexonat de magneziu urmată de retitrarea Mg^{2+} eliberat cu complexon III în prezență de eriocrom negru T.

Pe cale indirectă, molibdatul a fost determinat prin reacții de precipitare. Astfel, de Sousa [2, 3] a determinat molibdatul prin precipitare ca molibdat de calciu, urmată de determinarea calciului angajat prin titrare cu complexon III, în prezență de murexid, după separarea și solvirea precipitatului. Această metodă a fost modificată de Lassner și Schlessinger [4], care, după precipitarea molibdatului de calciu, blochează excesul de calciu cu complexon III, apoi solvă precipitatul, la cald, în aceeași probă, cu exces de complexon III și retitrează complexonul III nereacționat cu Mg^{2+} în prezență de eriocrom negru T. Ultimii autori au evidențiat faptul că la temperatura camerei molibdatul de calciu se solvă foarte puțin în exces de complexon III. După Umeda [5] molibdatul se determină prin precipitare ca molibdat de plumb, urmată de retitrarea excesului de Pb^{2+} cu complexon III în prezență de violet de pirocatehină.

O serie de metode se bazează pe reacția directă dintre ionii molibdenului și complexonul III. Această reacție a fost studiată de mai mulți autori. Astfel, în 1956 Pecsok și Sawyer [6] au stabilit că complexonul III formează doi chelați cu molibdenul și anume unul în care molibdenul este pentavalent, cu formula brută $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și altul în care molibdenul este hexavalent, cu formula brută $\text{Na}_4\text{Mo}_2\text{O}_{14}\text{C}_{10}\text{N}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ambii complexonați de molibden conțin doi atomi de molibden la o moleculă de complexon III. Pentru molibdenul hexavalent, acest raport de combinare a fost constatat în același an și de către Sajó [7], iar în 1957 și de către Ramana Rao [8]. Kinnunen și Wennerstrand [9] găsesc însă raportul de combinare

de un atom de molibden hexavalent la o moleculă de complexon III și dau și prima metodă de determinare bazată pe această reacție.

Formarea complexonatului molibdenului pentavalent a fost studiată mai mult. Astfel, *Lassner* și *Scharf* [10] constată același raport de combinare și stabilesc faptul că complexonatul molibdenului pentavalent este stabil, deoarece odată format, la $\text{pH} = 1,5$ nu se mai descompune sub acțiunea ionilor de Bi^{3+} . *Busev* și *Cian* [11] studiind reacția de formare pe cale spectrofotometrică, constată și ei același raport de combinare, stabilesc că acest complexonat se formează într-un domeniu larg de aciditate ($\text{pH} = 0,3-10,0$), găsesc că viteza de reacție este în funcție de pH și temperatură (la cald reacția decurge cu viteză satisfăcătoare) și trag concluzia că la $\text{pH} = 0,8-1,8$ molibdatul s-ar putea titra direct fotometric, dar la $\text{pH} > 2$ titrarea n-ar fi posibilă datorită hidrolizei ionilor de molibden. *Klîghin*, *Koliada* și *Zavrâjnova* [12], lucrând în condiții în care Mo(V) este stabil [13], stabilesc coeficienții molari de extincție ai MoO_2^+ și $(\text{MoO}_2)_2\text{H}_2\text{Y}$ (aici Y este anionul acidului etilendiamintetraacetic), iar din datele spectrofotometrice calculează constanta de formare a $(\text{MoO}_2)_2\text{H}_2\text{Y}$, obținând valoarea de $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{11}$.

Asupra reacției dintre molibdenul hexavalent și complexonul III se pot trage unele concluzii și din alte lucrări. Astfel, *Vinogradov* și *Evsseva* [14] au precipitat $\text{MoO}_2(\text{oxin})_2$ în soluție de H_2SO_4 0,1 N, mascând Fe^{3+} cu exces de complexon III, deci în aceste condiții nu se formează complexonatul de molibden hexavalent. Apoi, *Szavvas* și *Csiszár* [15] au determinat spectrofotometric Mo(VI) cu tiron, blocând Fe^{3+} și Cu^{2+} cu exces de complexon III, la $\text{pH} = 5,7$, deci nici în aceste condiții nu se formează complexonatul de molibden hexavalent.

Din cercetările făcute pînă în prezent și din observațiile majorității cercetătorilor rezultă că este mai stabil și s-ar forma mai repede complexonatul molibdenului pentavalent, explicîndu-se astfel faptul că cele mai multe metode bazate pe reacția directă dintre ionii molibdenului și complexonul III folosesc reacția de formare a $(\text{MoO}_2)_2\text{H}_2\text{Y}$.

Metodele care au la bază reacția directă dintre ionii molibdenului și complexonul III se bazează pe retitrarea excesului de complexon III cu un ion metalic, în prezența unor sisteme variate de indicare. Astfel, molibdatul s-a determinat prin retitrarea excesului de complexon III cu Zn^{2+} și xilenoloranj [9], Mg^{2+} sau Zn^{2+} și eriocrom negru T [11], Cu^{2+} și PAN, în domeniul macro [10, 17] și micro [18], Cu^{2+} și calceină, în lumină ultravioletă [19], Zr^{4+} și xilenoloranj [12] etc.

În afară de aceste metode, pentru determinarea complexometrică a molibdatului s-au propus și metode instrumentale, în special metode optice [11, 12, 17, 20, 21] și polarografice [22, 23].

Încercările făcute pînă în prezent pentru determinarea complexometrică a molibdatului cu complexon III, în prezență de pirocatehină și indigocarmin [16] nu au dat rezultate satisfăcătoare.

În lucrarea prezentă se propune o nouă metodă pentru determinarea complexometrică a molibdatului. Metoda se bazează pe retitrarea excesului

de complexon III cu FeCl_3 , la $\text{pH} = 6$, în prezență de acid sulfosalicilic, după reducerea Mo(VI) la Mo(V) cu sulfat de hidrazină sau acid ascorbic, în prezența unui exces de complexon III, când se formează complexonatul $(\text{MoO}_2)_2\text{Y}^{2-}$. Determinarea este posibilă atât datorită stabilității relativ ridicate a complexonatului molibdenului pentavalent [10], așa cum reiese și din observațiile noastre experimentale, cât mai ales datorită vitezei reduse a reacției:



în condițiile de lucru.

Modul de lucru.

La o soluție de 15—20 ml ce conține 15—70 mg MoO_3 , se adaugă un exces dintr-o soluție de 0,02 M de complexon III, 2 ml HCl 2 N, 2—5 ml sulfat de hidrazină (10%) și se fierbe totul timp de 5—10 minute. Se adaugă apoi 25 ml soluție tampon de $\text{pH} = 6$ (acetat de amoniu și acetat de sodiu, potrivită cu acid acetic sau amoniac, de concentrație 15%) și se lasă să stea la temperatura camerei 15—20 minute, după care se retirează excesul de complexon III cu o soluție de 0,02 M de FeCl_3 (în care $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}$) în prezență de acid sulfosalicilic (0,5 ml soluție apoasă 5%), pînă la trecerea culorii de la galben verzui la portocaliu roșcat.

În tabelul alăturat se dau rezultatele unei serii de determinări efectuate pe probe sintetice, după această metodă.

Datele din tabel arată că rezultatele sînt reproductibile și satisfăcătoare și ca atare metoda descrisă poate fi acceptată ca metodă rapidă de analiză, mai ales la determinări în serie, în laboratoarele uzinale etc.

Titrul soluției de molibdat a fost stabilit gravimetric, prin precipitare ca oxinat, cel al soluției de FeCl_3 s-a determinat gravimetric prin precipitare ca Fe(OH)_3 și cîntărire ca Fe_2O_3 , după procedeul clasic cu amoniac, iar titrul soluției de complexon III s-a stabilit prin titrare cu soluția de FeCl_3 de titru cunoscut.

Observație. Reducerea Mo(VI) la Mo(V) se poate efectua tot atât de bine și cu acid ascorbic.

Tabel

mg MoO_3		e %
luat	aflat	
16,20	16,20	± 0,00
19,44	19,38	— 0,31
22,68	22,80	+ 0,53
25,92	26,04	+ 0,46
29,16	29,03	— 0,45
32,40	32,45	+ 0,16
35,64	35,57	— 0,20
38,88	38,87	— 0,02
42,12	42,12	± 0,00
45,36	45,41	+ 0,11
48,60	48,41	— 0,39
51,84	52,03	+ 0,35
55,08	55,14	+ 0,11
58,32	58,25	— 0,12
61,56	61,66	+ 0,16

BIBLIOGRAFIE

1. W. Biedermann, G. Schwarzenbach, „Chimia“ (Zürich) 2, 56 [1948].
2. A. de Sousa, „Anal. Chim. Acta“, 9, 309 [1953].
3. A. de Sousa, „Anal. Chim. Acta“, 12, 215 [1955].
4. E. Lassner, H. Schlessinger, „Zeit. analyt. Chem.“, 158, 195 [1957].
5. M. Umeda, „Japan Analyst“, 9, 172 [1960]; „Z. analyt. Chem.“, 178, 219 [1960].
6. R. L. Pecsok, D. T. Sawyer, „J. Am. Chem. Soc.“, 78, 5496 [1956].

7. J. Sajó, „Magy. Kém. Foly.“ 62, 56 [1956].
8. D. V. Ramana Rao, „Current Sci.“ 26, 246 [1957].
9. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, „Chemist-Analyst“, 47, 38 [1958].
10. E. Lassner, R. Scharf, „Z. analyt. Chem.“ 167, 114 [1959].
11. A. I. Busev, Cian Fan, „Jurnal analiticeskoi himii“, 14, 445 [1959].
12. A. E. Klînghin, N. S. Koliada, D. M. Zavrâjnova, „Jurnal analiticeskoi himii“, 16, 442 [1961].
13. A. K. Babko, T. E. Getman, „J. neorg. himii“, 4, 585 [1959].
14. A. V. Vinogradov, T. I. Evseeva, „Zavods. Lab.“ 25, 550 [1959].
15. P. Szarvas, B. Csiszár, „Acta chim. Acad. Sci. hung.“ 26, 281 [1961].
16. A. I. Busev, Cian Fan, „Vestnik Moskovskovo Universiteta“, seria fiz.-chim., nr. 3, 277 [1959].
17. E. Lassner, R. Scharf, „Chemist-Analyst“, 49, 68 [1960].
18. E. Lassner, R. Scharf, „Z. analyt. Chem.“ 168, 429 [1959].
19. E. Lassner, R. Scharf, „Z. analyt. Chem.“ 183, 187 [1961].
20. E. Lassner, R. Scharf, „Z. analyt. Chem.“ 168, 30 [1959].
21. J. B. Headrige, Analyst, 85, 379 [1960].
22. R. Pribil, A. Blazek, „Chem. listy“ 45, 430 [1951] „Coll. Czech. Chem. Commun.“ 16, 561 [1951].
23. F. Kessler, *Sbirka praci vyzkumných ústavů, Vyzkum a využití paliiv a elektríke*, Stat. nakl. tech. lit., Praha, 1954, citat după R. Pribil „Complexonii în chimia analitică“, Editura tehnică, București, 1961 (trad. I. cehă), pag. 191—193.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДАТА ПОВТОРНЫМ ТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА С $FeCl_3$

(Р е з ю м е)

Описан новый метод комплексометрического определения молибдата. Метод основан на повторном титровании избытка комплексона III с $FeCl_3$, при $pH=6$, в присутствии сульфосалициловой кислоты, после восстановления $Mo(VI)$ на $Mo(V)$ сульфатом гидразина или аскорбиновой кислотой, в присутствии избытка комплексона III, при образовании комплексоната $(MoO_2)_2Y^{2-}$. Определение возможно как благодаря относительно повышенной устойчивости комплексоната пентавалентного молибдена 10, так, как вытекает и из экспериментальных наблюдений авторов, так и, главным образом, благодаря сокращенной скорости реакции:



в условиях работы.

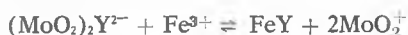
Способ работы. К раствору 15—20 мл., содержащему 15—70 мг MoO_3 , прибавляется избыток раствора 0,02 М комплексона III, 2 мл. HCl 2Н, 2—5 мл. 10% сульфата гидразина, и всё варится 5—10'. Затем прибавляется 25 мл буферного раствора с $pH=6$ (15% раствор ацетата аммония и натрия, умеренный уксусной кислотой или аммиаком) и продерживается 15'—20' при комнатной температуре. Следует повторное титрование избытка комплексона III раствором $FeCl_3$ 0,02 М, в присутствии сульфосалициловой кислоты (0,5 мл. 5% водного раствора), до перехода цвета от зеленовато-жёлтого к красновато-оранжевому.

Восстановление $Mo(VI)$ на $Mo(V)$ может производиться так же хорошо и аскорбиновой кислотой.

DÉTERMINATION COMPLEXONOMÉTRIQUE DU MOLYBDATE PAR
RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON AVEC LE FeCl₃

(Résumé)

On décrit une nouvelle méthode pour la détermination complexométrique du molybdate. Elle est basée sur le retitrage de l'excès de complexon III avec le FeCl₃ à un pH = 6, en présence d'acide sulfosalicylique, après réduction du Mo (VI) en Mo (V) avec du sulfate d'hydrazine ou avec l'acide ascorbique, en présence d'un excès de complexon III, cas où il se forme du complexonate (MoO₃)₂Y²⁻. La détermination devient possible grâce à la stabilité relativement élevée du complexonate du molybdène pentavalent (10), comme cela ressort aussi des observations expérimentales des auteurs, grâce aussi et surtout à la vitesse réduite de la réaction:



dans les conditions de travail.

Mode d'opération: A une solution de 15—20 ml contenant 15—70 mg MoO₃, on ajoute un excès de solution 0,02 M de complexon III, 2 ml HCl 2 N, 2—5 ml sulfate d'hydrazine de 10%. On porte à ébullition pendant 5—10 minutes. On ajoute encore 25 ml de solution-tampon pour un pH = 6 (acétate d'ammonium et de sodium 15% rectifié avec de l'acide acétique ou de l'ammoniaque). On laisse reposer à la température de la chambre pendant 15—20 minutes, on retitre ensuite l'excès de complexon III avec une solution de FeCl₃ 0,02 M en présence d'acide sulfosalicylique (0,5 ml de solution aqueuse de 5%) jusqu'à ce que sa couleur passe du jaune-verdâtre à l'orangé-rougeâtre.

La réduction de Mo (VI) à Mo (V) peut encore être effectuée tout aussi bien avec de l'acide ascorbique.



The page contains extremely faint and illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is too light to be transcribed accurately.

21/10

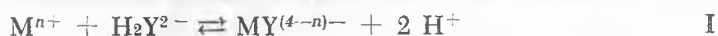
DESCOMPUNEREA ȘI FORMAREA COMPLEXONAȚILOR PRIN REACȚII DE SUBSTITUȚIE CU REACTANT NEPARTICIPANT LA ALTE ECHILIBRE

de

CANDIN LITEANU și ION CRIȘAN

*Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie
din 14 martie 1963*

Întrucît formarea complexonaților metalici are loc după reacția de echilibru:



(unde Y^{4-} este anionul acidului etilendiamintetraacetic), în decursul titrării complexometrice a cationilor are loc o creștere a acidității și ca atare echilibrul reacției de formare a complexonatului poate fi deplasat spre stînga. Această deplasare este mult ajutată cînd soluția titrantă însăși este acidă. La concentrații mai mari în ioni de H^+ deplasarea echilibrului poate avea loc pînă la descompunerea practic totală a complexonatului, respectiv nu se poate forma complexonatul. Din această cauză, este bine cunoscut că determinările complexometrice trebuie executate întotdeauna în condiții de pH bine precizate, pentru a se înlătura astfel virajul trepant al indicatorului și erorile de titrare. Dar aceste condiții pot fi calculate precis din mărimile care caracterizează echilibrele respective.

Deoarece descompunerea complexonaților sub acțiunea ionilor H^+ este o reacție de substituție și întrucît complexonații dau și alte reacții de acest fel, în lucrarea de față se prezintă unul din cazurile generale ale reacțiilor de substituție, care se aplică și complexonaților, în special în cazul lor cel mai general, acel al descompunerii complexonaților sub acțiunea unui acid tare etc.

Acest caz general este cel al unei reacții dintre un compus chimic și un reactant „liber”, adică neangajat în echilibre preliminare. Asemenea reactanți sînt H^+ , HO^- , M^{n+} , X^{m-} etc. și orice specie chimică, cu condiția ca ea să provină, la fel ca ionii de mai sus, dintr-un compus chimic practic total disociat sau să fie o particulă de sine stătătoare și nedisociată în soluție, făcîndu-se abstracție de participarea reactantului la echilibrele de solvatare.

În acest caz trebuie să ținem cont numai de faptul că în decursul reacției de substituție reactantul R poate substitui fie unul din componenții substanței P_pQ_q , fie celălalt, conform reacțiilor următoare:

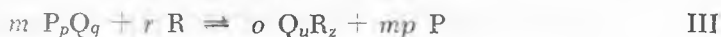


unde:

$$mp = nt \quad (1)$$

$$r = nv \quad (2)$$

și



unde:

$$mq = ou \quad (3)$$

$$r = oz \quad (4)$$

și unde coeficienții indicați cu litere mici au semnificația obișnuită.

Cu alte cuvinte, reactantul R poate substitui fie cationul, fie anionul, în funcție de natura substituentului R și de speciile chimice P și Q.

Scriind legea acțiunii maselor pentru echilibrul II și notînd cu K_T constanta globală de transformare a reacției de echilibru, se obține:

$$K_T = \frac{[P_lR_v]^n [Q]^mq}{[P_pQ_q]^m [R]^r} \quad (5)$$

Dacă mai scriem reacția de formare a substanței inițiale P_pQ_q :



pentru care:

$$K_{P_pQ_q} = \frac{[P_pQ_q]}{[P]^p [Q]^q} \quad (6)$$

(aici $K_{P_pQ_q}$ este produsul de stabilitate [1] al substanței P_pQ_q), se poate calcula concentrația substanței P_pQ_q nedisociată:

$$[P_pQ_q] = K_{P_pQ_q} \cdot [P]^p \cdot [Q]^q \quad (7)$$

În același timp se poate exprima și concentrația substanței P_lR_v nedisociată, plecînd de la reacția de formare:



pentru care:

$$K_{P_lR_v} = \frac{[P_lR_v]}{[P]^t \cdot [R]^v} \quad (8)$$

(aici $K_{P_lR_v}$ este produsul de stabilitate al substanței P_lR_v), de unde:

$$[P_lR_v] = K_{P_lR_v} \cdot [P]^t \cdot [R]^v \quad (9)$$

Înlocuind acum valorile $[P_pQ_q]$ și $[P_tR_v]$ din (7) și (9) în expresia (5), se obține:

$$K_T = \frac{(K_{P_tR_v} \cdot [P]^t \cdot [R]^v)^n \cdot [Q]^{mq}}{(K_{P_pQ_q} \cdot [P]^p \cdot [Q]^q)^m [R]^r} = \frac{K_{P_tR_v}^n}{K_{P_pQ_q}^m} \quad (10)$$

Egalînd expresia (5) cu (10), se obține:

$$K_T = \frac{[P_tR_v]^n [Q]^{mq}}{[P_pQ_q]^m [R]^r} = \frac{K_{P_tR_v}^n}{K_{P_pQ_q}^m} \quad (11)$$

Din formula (11) se poate exprima concentrația speciilor chimice Q rezultate din reacția de substituție (I), respectiv a moleculelor descompuse P_pQ_q , ținînd cont de faptul că:

$$[P_pQ_q]_{\text{descompus}} = \frac{[Q]}{q} \quad (12)$$

Astfel, din formula (11):

$$[Q] = \sqrt[mq]{\frac{K_{P_tR_v}^n [P_pQ_q]^m \cdot [R]^r}{K_{P_pQ_q}^m \cdot [P_tR_v]^n}} \quad (13)$$

Din expresia (13) rezultă că:

a) Poziția echilibrului în reacția de descompunere (II) depinde de raportul:

$$\frac{K_{P_tR_v}^n}{K_{P_pQ_q}^m} \quad (14)$$

b) Pentru o anumită cantitate de substanță P_pQ_q inițial existentă, gradul său de descompunere va fi cu atît mai mare, cu cît cantitatea de reactant R adăugat va fi mai mare.

c) Pentru o anumită cantitate de reactant R, adăugat inițial, cantitatea de substanță P_pQ_q descompusă va fi cu atît mai mare, cu cît substanța P_pQ_q a fost adăugată într-o cantitate mai mare.

Este de observat și faptul că, poziția echilibrului depinde și de concentrația produsului de reacție P_tR_v , fapt important la titrarea excesului de reactiv în titrările complexometrice cu un cation care formează cu complexonul un complexonat mai stabil decît al cationului titrat, cum este cazul de ex. la determinarea Al^{3+} prin retitrarea excesului de complexon III cu Fe^{3+} . Astfel, echilibrul (X) de mai jos, este cu atît mai mult deplasat spre stînga, respectiv AlY^- sau compusul (Fe^{3+} — indicator) este cu atît mai mult protejat — virajul indicatorului va fi cu atît mai stabil — cu cît concentrația de FeY^- este mai mare. În aceste cazuri este deci de preferat să se adauge inițial un exces mai mare de complexon III la soluția ionului de titrat.

Dacă se notează cu β gradul de transformare:

$$\beta = \frac{\text{număr de moli } P_p Q_q \text{ descompus}}{\text{număr total de moli } P_p Q_q \text{ inițial}} \quad (15)$$

și dacă se notează cu c_0 concentrația inițială a substanței $P_p Q_q$, ținînd cont și de egalitatea (12), după înlocuire în expresia (15) se obține:

$$\beta = \frac{[Q]}{q \cdot c_0} \quad (16)$$

De aici:

$$[Q] = \beta \cdot q \cdot c_0 \quad (17)$$

sau:

$$\frac{[Q]}{q} = \beta \cdot c_0 \quad (18)$$

Pe de altă parte:

$$[P_p Q_q]_{\text{nedescompus}} = [P_p Q_q]_{\text{inițial}} - [P_p Q_q]_{\text{descompus}} = c_0 - \beta \cdot c_0 = c_0(1 - \beta) \quad (19)$$

În același timp se mai poate scrie:

$$n[P_p Q^b]_{\text{descompus}} = m[P_t R_v]_{\text{format}} \quad (20)$$

de unde:

$$[P_t R_v]_{\text{format}} = \frac{n}{m} [P_p Q_q]_{\text{descompus}} = \frac{n}{m} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (21)$$

Introducînd valorile $[P_t R_v]_{\text{format}}$, $[Q]$, $[P_p Q_q]_{\text{nedescompus}}$ din (17), (19) și (21) în expresia (11), se obține:

$$\frac{n^n \cdot \beta^n \cdot c_0^n \cdot (\beta q c_0)^{mq}}{m^n [c_0(1-\beta)]^m [R]^r} = \frac{K_{P_t R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m} \quad (22)$$

sau:

$$\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-n} \cdot \beta^{mq+n}}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]^r} = \frac{K_{P_t R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m} \quad (23)$$

Din egalitatea (23) se poate exprima concentrația de reactant R necesară realizării unui echilibru de transformare în funcție de concentrația inițială a substanței $P_p Q_q$, gradul de transformare dorit, produsul de stabilitate al substanței inițiale $P_p Q_q$ și de produsul de stabilitate al substanței care rezultă $P_t R_v$:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-n} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K_{P_p Q_q}^m}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{P_t R_v}^n}} \quad (24)$$

Urmînd un raționament analog și pentru reacția de echilibru (III), se obține:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{c_0^o \cdot f^{m \cdot p} \cdot c_0^{o+m \cdot p-m} \cdot \beta^{m \cdot p+o} \cdot K_{P_p Q_q}^m}{m^o \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{Q_u R_z}^o}} \quad (25)$$

unde $K_{Q_u R_z}$ este produsul de stabilitate al substanței $Q_u R_z$.

Din ecuația (23) se mai poate exprima și gradul de transformare β , în funcție de concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$ și de produșii de stabilitate $P_p Q_q$ și $P_i R_v$, precum și de concentrația reactantului R , după cum urmează:

$$n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} = \frac{m^m \cdot [R]^r \cdot K_{P_i R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m} (1-\beta)^m \quad (26)$$

Dacă se notează:

$$n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} = A \quad (27)$$

și

$$\frac{m^m \cdot [R]^r \cdot K_{P_i R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m} = B \quad (28)$$

se poate scrie:

$$A \cdot \beta^{mq+n} = B(1-\beta)^m \quad (29)$$

și efectuînd ridicarea termenului $(1-\beta)$ la puterea m , se obține:

$$\begin{aligned} A \cdot \beta^{mq+n} &= B - B \cdot C_m^1 \cdot \beta + B \cdot C_m^2 \cdot \beta^2 - \\ &- B \cdot C_m^3 \cdot \beta^3 + \dots + (-1)^m \cdot B \cdot C_m^m \cdot \beta^m \end{aligned} \quad (30)$$

Ordonînd termenii și trecîndu-i în membrul stîng al ecuației expresia (30) devine:

$$\begin{aligned} A \cdot \beta^{mq+n} - (-1)^m \cdot B \cdot C_m^m \cdot \beta^m + \dots + B \cdot C_m^3 \cdot \beta^3 - B \cdot C_m^2 \cdot \beta^2 + \\ + B \cdot C_m^1 \cdot \beta - B = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

Aici s-au notat cu C_m^x ($x = 1, 2, 3, \dots, m$) combinările de m elemente, luate cîte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatorie:

$$C_m^x = \frac{m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \dots (m-x+1)}{x!} \quad (32)$$

(unde $x! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots x$, adică x factorial).

Ecuația generală (31) se poate scrie pentru fiecare reacție de substituție în parte și permite calcularea gradului de transformare β în funcție de concentrația c_0 , a substanței inițiale, concentrația reactantului, produșii

de stabilitate ai substanțelor inițiale și finale, precum și în funcție de valoarea concretă a coeficienților m , q , n .

Pentru cel mai simplu caz, când $m = q = n = 1$, ecuația (31) devine o ecuație de gradul doi obișnuită:

$$A \cdot \beta^2 + B \cdot \beta - B = 0 \quad (33)$$

a cărei soluție este:

$$\beta = -\frac{B}{2A} \sqrt{\frac{B^2}{4A^2} + \frac{B}{A}} \quad (34)$$

După înlocuirea valorilor coeficienților A și B , se obține:

$$\beta = -\frac{K_{P_t R_v} \cdot [R]^r}{2K_{P_p Q_q} \cdot c_0} + \sqrt{\frac{K_{P_t R_v}^2 \cdot [R]^{2r}}{4K_{P_p Q_q}^2 \cdot c_0^2} + \frac{K_{P_t R_v} \cdot [R]^r}{K_{P_p Q_q} \cdot c_0}} \quad (35)$$

Din ecuația (35) se vede că gradul de transformare este cu atât mai mare cu cât raportul produșilor de stabilitate ai substanțelor $P_t R_v$ și $P_p Q_q$ este mai mare (adică cu cât este mai stabilă substanța $P_t R_v$ și mai puțin stabilă substanța $P_p Q_q$), cu cât este mai mare concentrația reactantului R și cu cât este mai mică concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$, așa cum se cunoaște de altfel și din practică.

Din considerațiile de mai sus rezultă că formulele generale deduse se pot aplica tuturor reacțiilor de substituție care au loc după modelul echilibrului (II) și (III). Asemenea exemple sînt:

I. Reacții de substituție cationoidă (electrofilă).

Dintre reacțiile de acest tip, în chimia analitică a complexonaților și complexonilor se folosesc cel mai mult următoarele:

1. *Descompunerea complexonaților sub acțiunea unui acid tare.* Reacția de descompunere a unui complexonat sub acțiunea unui acid tare este:



unde m , p , q , r , o și z au semnificațiile obișnuite și respectă egalitățile (3) și (4) de la echilibrul (III) și evident:

$$r = m \cdot p \cdot q \quad (36)$$

Scriind expresia generală (11) pentru cazul echilibrului (VI), se obține:

$$\frac{[H_z Z]^o \cdot [M q^+]^{m p}}{[M_p Z_q]^m [H^+]^r} = \frac{K_{H_z Z}^o}{K_{M_p Z_q}^m} = K'_T \quad (37)$$

Aici s-a notat cu $K_{H_z Z}$ produsul de stabilitate al complexonului $H_z Z$, cu $K_{M_p Z_q}$ produsul de stabilitate al complexonatului $M_p Z_q$, iar cu K'_T constanta de transformare a echilibrului (VI).

Din expresia (37) rezultă că descompunerea unui complexonat de către un acid tare depinde de produsul de stabilitate al complexonatului H_2Z :

$$K_{H_2Z} = \prod_{i=1}^2 K_i = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n \quad (38)$$

(unde Π înseamnă produs, iar K_i este produsul de stabilitate al complexonatului protonic H_iZ din treapta i) și de produsul de stabilitate al complexonatului metalic respectiv. Descompunerea complexonatului sub acțiunea unui acid tare va fi cu atât mai mare, cu cât complexonul va fi acid mai slab și cu cât complexonatul metalic va fi mai puțin stabil. Constanta de transformare K_T caracterizează stabilitatea fiecărui complexonat în parte în comportarea sa față de ionul H^+ și se poate numi „constantă de protoliză” a complexonatului metalic respectiv.

Exprimînd $[H^+]$, din formula (37), se obține unul din cazurile particulare ale egalității (13), aplicată la echilibrul (VI):

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{K_{M_p Z_q}^m \cdot [H_2Z]^o \cdot [Mq^+]^{mq}}{K_{H_2Z}^o \cdot [M_p Z_q]^m}} \quad (39)$$

În formula (39) se pot înlocui concentrațiile cu gradul de transformare, urmînd un raționament analog celui pentru deducerea expresiei (24). Astfel, se obține unul din cazurile particulare ale formulei (25):

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{c^o \cdot \beta^{mp} \cdot c_o^{o+mq-m} \cdot \beta^{m\beta+o} \cdot K_{M_p Z_q}^m}{m^o \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{H_2Z}^o}} \quad (40)$$

Formula (40) permite calcularea $[H^+]$ și deci a pH-ului în toate cazurile de descompunere a complexonaților sub acțiunea unui acid tare. Astfel, considerînd un caz mai simplu:



formula (40) devine:

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{K_{MZ} \cdot \beta^2 \cdot c_o}{K_{H_rZ} \cdot (1-\beta)}} \quad (41)$$

Dacă se ia în considerare și variația de volum care are loc în decursul reacției, formula se scrie:

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{K_{MZ} \cdot \beta^2 \cdot v_1 \cdot c_o}{K_{H_rZ} \cdot (1-\beta) \cdot v_2}} \quad (42)$$

Aici s-a notat cu v_1 volumul inițial în care a fost $[MZ] = c_o$ și cu v_2 volumul final al soluției.

Formula (42) permite calculul $[H^+]$ pentru orice grad de transformare ($\beta = 0-1$), dar în scopuri analitice este important să se poată calcula care este concentrația necesară de ioni H^+ pentru care un complexonat anumit să se poată forma sau să nu se poată forma (în funcție de scopul urmărit), adică să se calculeze $[H^+]$ la cele două cazuri limită:

a) $\beta \rightarrow 0$: complexonatul este practic total format. În acest caz:

$$1 - \beta \rightarrow 1 \quad (43)$$

și formula se simplifică, devenind:

$$[H^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{MZ} \cdot v_1 \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{H,Z} \cdot v_2}} \quad (44)$$

Această formulă se poate deduce și direct [2], după cum urmează:

Admițând că echilibrul (VI) nu este mult deplasat spre dreapta și notînd:

$$[MZ]_{\text{inițial}} = c_0 \quad (45)$$

în volumul inițial v_1 , iar după acidulare rămîne:

$$[MZ]_{\text{nedescompus}} = \frac{v_1}{v_2} \cdot c_0 \quad (46)$$

în volumul v_2 , dacă neglijăm concentrația complexonatului descompus ($\beta = 10^{-2}$ sau $\beta = 10^{-3}$). Scriind gradul de transformare β înlocuind, se obține:

$$\beta = \frac{\frac{v_2 [Mr^+]}{1000}}{\frac{v_2 [MZ]_{\text{inițial}}}{1000}} = \frac{v_2 [Mr^+]}{v_1 \cdot c_0} = \frac{v_2 [H,Z]}{v_1 \cdot c_0} \quad (47)$$

de unde:

$$[Mr^+] = [M,Z] = \frac{v_1 \cdot c_0 \cdot \beta}{v_2} \quad (48)$$

Exprimînd $[H^+]$ din formula (37), aplicată la cazul echilibrului (VII) și înlocuind valorile de mai sus, se obține:

$$[H^+] = \sqrt[3]{\frac{[Mr^+] [H,Z] K_{MZ}}{[MZ] K_{H,Z}}} = \sqrt[3]{\frac{K_{MZ} \cdot v_1 \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{H,Z} \cdot v_2}} \quad (49)$$

Neglijînd și variația de volum ($v_1 = v_2$), se regăsește formula (44), cu ajutorul căreia s-au calculat datele tabelului nr. 1 pentru etilendiamintetraacetații de fier, aluminiu și crom, admițînd o descompunere acidă de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$).

Tabelul nr. 1

$[H^+]$ la descompunerea acidă a FeY^- , AlY^- , CrY^- în proporție de 1% și 0,1%.

MY ⁻	FeY ⁻		AlY ⁻		CrY ⁻	
	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³
β						
c_0						
10 ⁻¹	10 ^{0,30}	10 ^{-0,33}	10 ^{-2,65}	10 ^{-3,32}	10 ^{-0,36}	10 ^{-1,03}
10 ⁻²	10 ^{-0,03}	10 ^{-0,66}	10 ^{-2,97}	10 ^{-3,65}	10 ^{-0,69}	10 ^{-1,36}
10 ⁻³	10 ^{-0,33}	10 ^{-0,99}	10 ^{-3,32}	10 ^{-3,97}	10 ^{-1,03}	10 ^{-1,69}

Pentru calcul s-au folosit următoarele constante: $K_{FeY^-} = 10^{25,1}$ [6], $K_{AlY^-} = 10^{16,13}$ [6], $K_{CrY^-} = 10^{23}$ [7] și $K_{H,Y^-} = 10^{19,9}$ [8].

Datele din tabelul nr. 1 scot în evidență faptul că pentru a evita descompunerea acestor etilendiamintetraacetați, determinarea complexometrică tre-

buie condusă la valori de pH mai mari de 1 (pentru Fe^{3+}), 4 (pentru Al^{3+}) și 2 (pentru Cr^{3+}), mai ales dacă se ține cont și de faptul că determinarea lor se face mai ușor în soluții mai diluate ($c_0 \leq 10^{-2}$).

b) $\beta \rightarrow 1$: complexonatul este practic total descompus. În acest caz:

$$\beta^2 \rightarrow 1 \quad (50)$$

și formula se poate scrie:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MZ}} \cdot v_1 \cdot c_0}{K_{\text{H,Z}} \cdot v_2 \cdot (1 - \beta)}} \quad (51)$$

Expresia (51) poate fi și ea dedusă direct, în felul următor:

Presupunind că echilibrul (VII) este deplasat practic total spre dreapta, se poate scrie:

$$[\text{MZ}]_{\text{inițial}} = c_0 \quad (45)$$

și conform reacției de echilibru, se mai poate scrie:

$$[\text{MZ}]_{\text{descompus}} = [\text{M}^{r+}] = [\text{H}_r\text{Z}] \approx \frac{v_1 \cdot c_0}{v_2} \quad (52)$$

În același timp:

$$(1 - \beta) = \frac{\frac{v_2[\text{MZ}]_{\text{nedescompus}}}{1000}}{\frac{v_1[\text{MZ}]_{\text{inițial}}}{1000}} = \frac{v_2[\text{MZ}]_{\text{nedescompus}}}{v_1 \cdot c_0} \quad (53)$$

de unde:

$$[\text{MZ}]_{\text{nedescompus}} = \frac{v_1 \cdot c_0 (1 - \beta)}{v_2} \quad (54)$$

Înlocuind valorile $[\text{MZ}]_{\text{nedescompus}}$ și $[\text{MZ}]_{\text{descompus}}$ din (52) și (54) în formula (37), aplicată la cazul echilibrului (VII), se obține:

$$\frac{\frac{v_1^2 \cdot c_0^2}{v_2^2}}{[\text{H}^+]^n \cdot \frac{v_1 \cdot c_0 (1 - \beta)}{v_2}} = \frac{K_{\text{H,Z}}}{K_{\text{MZ}}} \quad (55)$$

de unde:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MZ}} \cdot v_1 \cdot v_0}{K_{\text{H,Z}} \cdot v_2 (1 - \beta)}} \quad (51)$$

sau, neglijând și în acest caz variația de volum ($v_1 = v_2$), se ajunge la expresia:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MZ}} \cdot c_0}{K_{\text{H,Z}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (56)$$

cu ajutorul căreia s-au calculat datele din tabelul nr. 2 pentru cazul etilendiamin-tetraacetatilor de fier, aluminiu și crom, considerind o descompunere acidă de 99% ($\beta = 0,99$) și 99,9% ($\beta = 0,999$).



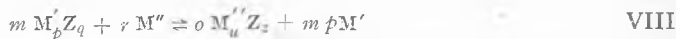
Tabelul nr. 2

[H⁺] la o descompunere a FeY⁻, AlY⁻ și CrY⁻ de 99% și 99,9%.

MY ⁻ β	FeY ⁻		AlY ⁻		CrY ⁻	
	0,99	0,999	0,99	0,999	0,99	0,999
c ₀						
10 ⁻¹	10 ^{2,33}	10 ^{2,67}	10 ^{-0,65}	10 ^{-0,32}	10 ^{1,63}	10 ^{1,97}
10 ⁻²	10 ^{2,00}	10 ^{2,33}	10 ^{-0,98}	10 ^{-0,65}	10 ^{1,30}	10 ^{1,63}
10 ⁻³	10 ^{1,67}	10 ^{2,00}	10 ^{-1,32}	10 ^{-0,98}	10 ^{0,97}	10 ^{1,30}

Datele din tabelul nr. 2 arată că formarea celor trei complexonați începe chiar la o concentrație relativ mare în ioni de H⁺ și de această situație trebuie să se țină cont mai ales când se determină cei trei cationi în aceeași soluție. În mod special trebuie să se țină cont de faptul că AlY⁻ începe să se formeze între pH = 0,32—1,32, în funcție de c₀ și β.

2. Formarea unor complexonați mai stabili din complexonați mai puțin stabili. Un asemenea exemplu este reacția generală de substituție:



unde *m*, *p*, *q*, *r*, *o*, *u*, *z* au semnificațiile obișnuite și între coeficienți sînt valabile egalitățile:

$$mp = ou = r \quad (57)$$

$$mq = oz \quad (58)$$

Scriind formula generală (11), aplicată la echilibrul (VIII), se obține:

$$\frac{[M'_u]^{o} \cdot [M']^{mp}}{[M'_p Z_q]^m \cdot [M'']^r} = \frac{K_{M'_u Z_z}^o}{K_{M'_p Z_q}^m} \quad (59)$$

Din egalitatea (59) se poate exprima concentrația particulelor M'' la echilibru:

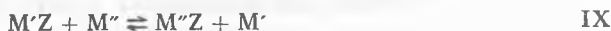
$$[M''] = \sqrt[r]{\frac{K_{M'_p Z_q}^m \cdot [M'_u Z_z]^o \cdot [M']^{mp}}{K_{M'_u Z_z}^o \cdot [M'_p Z_q]^m}} \quad (60)$$

Se vede că formula (60) este un caz particular al expresiei generale (13). Urmînd și în acest caz un raționament analog cu cel de la deducerea formulelor (24) și (25), se obține:

$$[M''] = \sqrt[r]{\frac{o^o \cdot p^m \cdot c_0^{o+mq-m} \cdot \beta^{mq+o} \cdot K_{M'_p Z_q}^m}{m^o \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{M'_u Z_z}^o}} \quad (61)$$

Expresia (61) permite calculul [M''] la echilibru, pentru toate cazurile de descompunere a unor complexonați mai puțin stabili sub acțiunea unei particule care poate forma un complexonat mai stabil, în funcție de condițiile concrete

de lucru și pentru orice grad de transformare ($\beta = 0 - 1$). Considerînd un caz mai simplu:



formula (61) devine:

$$[M''] = \frac{K_{M'Z} \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{M''Z}(1 - \beta)} \quad (62)$$

În practica analitică interesează mai mult cele două cazuri limită:

a) $\beta \rightarrow 0$: complexonatul $M'Z$ practic nu este descompus și în acest caz:

$$1 - \beta \rightarrow 1, \quad (63)$$

iar formula se simplifică:

$$[M''] = \frac{K_{M'Z}}{K_{M''Z}} \cdot \beta^2 \cdot c_0 \quad (64)$$

Cu ajutorul formulei (64) s-au calculat datele tabelului nr. 3, pentru reacțiile:



în funcție de c și β , admitînd o descompunere a AlY^- și CrY^- de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$).

Tabelul nr. 3

[Fe^{3+}] la echilibrul unei descompuneri a AlY^- și CrY^- de 1% și 0,1%.

β	$M'Y^-$	AlY^-		CrY^-	
		10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}
c_0					
10^{-1}		$10^{-13,97}$	$10^{-15,97}$	$10^{-7,10}$	$10^{-9,10}$
10^{-2}		$10^{-14,97}$	$10^{-16,97}$	$10^{-8,10}$	$10^{-10,10}$
10^{-3}		$10^{-15,97}$	$10^{-17,97}$	$10^{-9,10}$	$10^{-11,10}$

Datele din tabelul nr. 3 arată că pentru a nu fi descompus AlY^- , ionii de Fe^{3+} trebuie să lipsească cu desăvîrșire din soluție, întrucît chiar la concentrații extrem de mici, de ordinul $10^{-16} - 10^{-14}$, AlY^- este descompus în proporție de 1%, iar pentru a nu fi descompus CrY^- ionii Fe^{3+} trebuie să lipsească sau să fie cel mult în concentrație de 10^{-7} g-ioni/litru.

b) $\beta \rightarrow 1$: complexonatul $M'Z$ este practic total descompus și

$$\beta^2 \rightarrow 1 \quad (65)$$

iar formula (62) devine:

$$[M''] = \frac{K_{M'Z} \cdot c_0}{K_{M''Z}(1 - \beta)} \quad (66)$$

Folosind formula (66), s-au calculat datele din tabelul nr. 4 pentru echilibrele (X) și (XI), în funcție de c_0 și β , considerînd un grad de descompunere de 99% ($\beta = 0,99$) și de 99,9% ($\beta = 0,999$).

Tabelul nr. 4

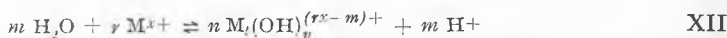
[Fe³⁺] la echilibrul unei descompuneri a AlY⁻ și CrY⁻ de 99% și 99,9%.

M'Y ⁻	AlY ⁻		CrY ⁻	
	0,99	0,999	0,99	0,999
10 ⁻¹	10 ^{-7,97}	10 ^{-6,97}	10 ^{-1,10}	10 ^{-0,1}
10 ⁻²	10 ^{-8,97}	10 ^{-7,97}	10 ^{-2,10}	10 ^{-1,10}
10 ⁻³	10 ^{-9,97}	10 ^{-8,97}	10 ^{-3,10}	10 ^{-2,10}

Din datele tabelului nr. 4 reiese că AlY⁻ poate fi practic total descompus cu cantități echivalente de Fe³⁺, deoarece la echilibru rămâne abia [Fe³⁺] = 10⁻⁷—10⁻⁹, iar CrY⁻ va fi descompus numai la adaosuri de Fe³⁺ mult mai mari decât reclamă stoechiometria reacției.

Pentru cazul descompunerii AlY⁻ și CrY⁻ concluziile de la punctele (a) și (b) sînt valabile numai în ipoteza subînțeleasă a echilibrului (X) și (XI) și anume că viteza de descompunere a AlY⁻ și CrY⁻ este practic instantanee. Dar s-a constatat practic că AlY⁻ și CrY⁻ au o inerție chimică relativ mare [3], confirmată și de observațiile noastre experimentale, fapt ce explică mai ales posibilitatea determinării Al³⁺ prin retrirarea excesului de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) cu o soluție de FeCl₃. Natural, aceste concluzii se aplică numai în domeniul de pH al existenței ionilor Fe³⁺, Al³⁺ și Cr³⁺, deci în mediu destul de acid. La pH-uri mai mari, trebuie luați în considerare și alți parametri, întrucît echilibrele din soluție sînt mai complicate. Acest caz va fi discutat într-o lucrare viitoare.

3. Hidroliza (solvoliza) cationilor. Considerînd că hidroliza cationilor are loc după reacția de echilibru:



(unde m, r, x, n, t, v au semnificațiile uzuale), se poate scrie expresia constantei globale de transformare, în acest caz constanta globală de hidroliză cationică K'_h , care este un caz particular al ecuației (11):

$$\frac{[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}]^n [\text{H}^+]^m}{[\text{H}_2\text{O}]^m [\text{M}^{x+}]^r} = \frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}}^n}{K_{\text{H}_2\text{O}}^m} = K'_h \quad (67)$$

unde s-a notat cu $K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}}$ produsul de stabilitate al compusului $\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}$ și cu $K_{\text{H}_2\text{O}}$ constanta de stabilitate a apei (adică valoarea reciprocă a constantei de disociere a apei).

Întrucît într-o soluție apoasă se poate considera concentrația moleculelor de apă nedisociate ca fiind constantă (în primă aproximație) ecuația (67) se mai poate scrie:

$$K'_h = \frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}}^n \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m}{K_{\text{H}_2\text{O}}^m} = \frac{[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}]^n \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{M}^{x+}]^r} \quad (68)$$

Dar raportul dintre concentrația moleculelor nedisociate de apă și constanta de formare (de stabilitate) a apei este egal cu produsul ionic al apei:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (69)$$

întrucât:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{HO}^-] = k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (70)$$

(aici s-a notat cu $k_{\text{H}_2\text{O}}$ constanta de disociere a apei) și:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (71)$$

Înlocuind expresia (69) în (68), se obține:

$$K'_h = K_{\text{M}_t}^n (\text{OH})_v^{(rx-m)+} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}]^n \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{M}^{r+}]^r} \quad (72)$$

Din reacția de echilibru (XII) rezultă:

$$m[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}] = n[\text{H}^+] \quad (73)$$

de unde:

$$[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(rx-m)+}] = \frac{n}{m}[\text{H}^+] \quad (74)$$

și înlocuind această valoare în ecuația (72), se obține:

$$K'_h = K_{\text{M}_t}^n (\text{OH})_v^{(rx-m)+} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{n^n [\text{H}^+]^{m+n}}{m^n [\text{M}^{r+}]^r} \quad (75)$$

Ecuția (75) permite calcularea concentrației ionilor H^+ la echilibru:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[m+n]{\frac{m^n \cdot K_{\text{M}_t}^n (\text{OH})_v^{(rx-m)+} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m \cdot [\text{M}^{r+}]^r}{n^n}} \quad (76)$$

Pe baza ecuației (76) se pot calcula toate cazurile de hidroliză cationică. Astfel, considerînd un caz mai simplu și anume hidroliza ionului NH_4^+ :



se poate scrie:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{NH}_4^+]} \quad (77)$$

unde s-a notat cu $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ constanta de stabilitate a NH_4OH (valoarea reciprocă a constantei de disociere $k_{\text{NH}_4\text{OH}}$). Dacă se notează concentrația inițială a sării hidrolizate (în acest caz să considerăm NH_4Cl) cu c' , cînd putem scrie:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = c' \quad (78)$$

și înlocuind constanta de stabilitate $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ cu valoarea sa reciprocă:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{1}{k_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (79)$$

se obține:

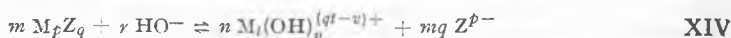
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c'}{k_{\text{NH}_4\text{OH}}}} \quad (80)$$

adică tocmai formula clasică cunoscută pentru calculul concentrației ionilor de hidrogen la hidroliza sărurilor provenite de la un acid tare și o bază slabă, considerînd sarea total disociată și acceptînd aproximația: $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociată}} \approx [\text{H}_2\text{O}]_{\text{totală}}$.

II. Reacții de substituție anionoidă (nucleofilă).

În chimia analitică a complexonilor și complexonaților, cele mai des folosite reacții de acest tip sînt:

1. *Descompunerea complexonaților sub acțiunea unei baze tari.* În soluții de complexonați metalici la care se adaugă o bază tare, poate avea loc formarea de hidroxocomplexonați, hidroxizi metalici (monomeri sau polimeri), iar final hidroxocomplecși concomitent cu eliberarea complexonului, conform reacției globale:



unde m, p, q, r, n, t, v au semnificațiile uzuale și este valabilă și pentru acest echilibru relația (36).

Expresia (11) se poate aplica și echilibrului (XIV), cînd se obține:

$$\frac{[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}]^n \cdot [\text{Z}^{p-}]^{mq}}{[\text{M}_p\text{Z}_q]^m \cdot [\text{HO}^-]^r} = \frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}}^n}{K_{\text{M}_p\text{Z}_q}^m} \quad (81)$$

În expresia (81) s-a notat cu $K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}}$ produsul de stabilitate al compusului $\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}$, iar cu $K_{\text{M}_p\text{Z}_q}$ produsul de stabilitate al complexonatului M_pZ_q . Înlocuind $[\text{HO}^-]$ din formula (81) cu valoarea sa exprimată din produsul ionic al apei, conform egalității (70), se obține:

$$\frac{[\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}]^n \cdot [\text{Z}^{p-}]^{mq}}{[\text{M}_p\text{Z}_q]^m \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \right)^r} = \frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}}^n}{K_{\text{M}_p\text{Z}_q}^m} \quad (82)$$

sau:

$$\frac{[\text{H}^+]^r [\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}]^n [\text{Z}^{p-}]^{mq}}{[\text{M}_p\text{Z}_q]^m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^r} = \frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}}^n}{K_{\text{M}_p\text{Z}_q}^m} \quad (83)$$

Din egalitatea (83) se poate exprima $[\text{H}^+]$ la echilibru:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{K_{\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}}^n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^r \cdot [\text{M}_p\text{Z}_q]^m}{K_{\text{M}_p\text{Z}_q}^m \cdot [\text{Z}^{p-}]^{mq} \cdot [\text{M}_t(\text{OH})_v^{(qt-v)+}]^n}} \quad (84)$$

și se vede că egalitatea (84) este unul din cazurile particulare ale expresiei (13).

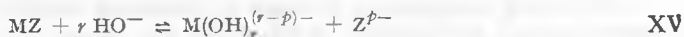
Pentru cazul cînd compusul $M_t(\text{OH})_v^{(q^t-v)^+}$ este solubil (cum sînt de ex. aluminatul, feritul, cromitul sau hidroxopolimerii solubili: $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$ etc.), se pot înlocui concentrațiile particulelor din expresia (83) în funcție de gradul de transformare β , conform egalităților (15)–(21), în timp ce pentru cazul cînd compusul $M(\text{OH})_v^{(q^t-v)^+}$ este un precipitat, în formula (83) va trebui introdus produsul de solubilitate al acestui compus. Astfel, considerînd numai primul caz, adică acel cînd $M(\text{OH})_v^{(q^t-v)^+}$ este total solvit, efectuînd înlocuirile necesare în formula (83), se obține:

$$\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} \cdot [\text{H}^+]^r}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^r} = \frac{K_{M_t(\text{OH})_v}^{n \cdot (q^t-v)+}}{K_{M_p Z_q}^m} \quad (85)$$

Exprimînd $[\text{H}^+]$ din formula (85), se obține:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^r \cdot K_{M_t(\text{OH})_v}^{n \cdot (q^t-v)+}}{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K_{M_p Z_q}^m}} \quad (86)$$

Aplicînd formula generală (86) la cazul simplu al descompunerii unui complexonat MZ sub acțiunea unei baze tari, cînd se formează hidroxocomplecși metalici solubili și se eliberează complexonul, conform echilibrului:



(unde p este valența cationului și a anionului), deci neglijînd hidroxocomplecșii metalici formați intermediar (care pentru majoritatea cazurilor nu se cunosc încă exact), formula (86) se scrie:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{(1-\beta) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^r \cdot K_{\text{M}(\text{OH})_r^{(r-p)-}}}{c_0 \cdot \beta^2 \cdot K_{\text{MZ}}}} \quad (87)$$

Cu ajutorul formulei (87) se poate calcula pH-ul la început și sfîrșit de descompunere a complexonatului MZ sub acțiunea unei baze tari (mai exact: la început și sfîrșit de formare a hidroxocomplexului solubil din complexonatul metalic respectiv), în funcție de c_0 și de produșii de stabilitate ai compuşilor MZ și $\text{M}(\text{OH})_r^{(r-p)-}$.

În scopuri analitice interesează mai mult cele două cazuri limită:

a) $\beta \rightarrow 0$: complexonatul practic nu este descompus sub acțiunea bazei tari, adică în acest caz:

$$1 - \beta \rightarrow 1 \quad (43)$$

cînd formula (87) se simplifică:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^r \cdot K_{\text{M}(\text{OH})_r^{(r-p)-}}}{c_0 \cdot \beta^2 \cdot K_{\text{MZ}}}} \quad (88)$$

În cazul adăugării unei baze tari la soluția unui complexonat trebuie să se țină cont și de variația de volum și formula devine:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{v_2 P_{\text{H}_2\text{O}}^r \cdot K_{\text{M}(\text{OH})_r^{(r-p)-}}}{v_1 c_0 \beta^2 K_{\text{MZ}}}} \quad (89)$$

Cu ajutorul formulei (88), neglijînd variația de volum, s-au calculat datele tabelului nr. 5 pentru descompunerea etilendiamintetraacetaților de aluminiu

și crom sub acțiunea unei baze tari, admitînd o descompunere de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$).

Tabelul nr. 5

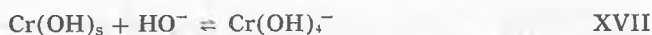
[H⁺] la o descompunere bazică a AlY⁻ și CrY⁻ de 1% și 0,1%.

MeY ⁻	AlY ⁻		CrY ⁻	
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}
10^{-1}	$10^{-16,38}$	$10^{-15,88}$	$10^{-18,90}$	$10^{-18,40}$
10^{-2}	$10^{-16,14}$	$10^{-15,63}$	$10^{-18,65}$	$10^{-18,15}$
10^{-3}	$10^{-15,88}$	$10^{-15,26}$	$10^{-18,40}$	$10^{-17,90}$

În calcul s-au folosit următoarele valori, conform echilibrelor:



pentru care: $K_{\text{Al(OH)}_4^-} = 10^{16,0}$ [4] și



pentru care: $K_{\text{Cr(OH)}_4^-} = 10^{16,4}$ [5].

Din datele tabelului nr. 5 reiese că începutul formării M(OH)_4^- din etilendiamintetraacetații de aluminiu și crom are loc numai în mediu puternic alcalin.

b) $\beta \rightarrow 1$: complexonatul este practic total descompus sub acțiunea bazei tari și în acest caz se poate scrie:

$$\beta^2 \rightarrow 1 \quad (50)$$

și formula (87) se poate scrie mai simplu:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{(1-\beta)P_{\text{H}_2\text{O}}^r K_{\text{M(OH)}_r}^{(r-p)-}}{c_0 K_{\text{MZ}}}} \quad (90)$$

În cazul adăugării unei baze tari la soluția unui complexonat trebuie să se țină cont și de variația de volum și formula devine:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[r]{\frac{v_2(1-\beta)P_{\text{H}_2\text{O}}^r K_{\text{M(OH)}_r}^{(r-p)-}}{v_1 c_0 K_{\text{MZ}}}} \quad (91)$$

Cu ajutorul formulei (90), neglijînd variația de volum, s-au calculat datele din tabelul nr. 6 pentru etilendiamintetraacetații de aluminiu și crom, admitînd un grad de descompunere de 99% ($\beta = 0,99$) și 99,9% ($\beta = 0,999$).

Tabelul nr. 6

[H⁺] la o descompunere bazică a AlY⁻ și CrY⁻ de 99% și 99,9%

MeY ⁻	AlY ⁻		CrY ⁻	
	0,99	0,999	0,99	0,999
10^{-1}	$10^{-17,88}$	$10^{-18,10}$	$10^{-20,10}$	$10^{-20,35}$
10^{-2}	$10^{-17,63}$	$10^{-17,86}$	$10^{-19,85}$	$10^{-20,10}$
10^{-3}	$10^{-17,38}$	$10^{-17,63}$	$10^{-19,60}$	$10^{-19,85}$

Datele din tabelul nr. 6 arată că formarea practic totală a $M(OH)_4^-$ din etilendia-mintetraacetații de aluminiu și crom se poate efectua numai cu un exces de bază tare. Considerațiunile expuse la acest punct sînt valabile pentru oricare anion A^{p-} care formează cu M^{q+} un compus puțin disociaț.

2. *Formarea unor complexonați din complecși mai puțin stabili.* Unul din cazurile de o importanță deosebită în chimia analitică a complexonaților îl constituie formarea complexonaților în prezența unor complexanți auxiliari, adăugați inițial soluției cu scopul de a menține unii ioni metalici în soluție sau de a-i masca. Formarea complexonaților are loc în acest caz după o reacție de forma:



unde m, p, q, r, n, t și v au semnificațiile uzuale și sînt valabile egalitățile (1) și (2), precum și:

$$rt = mpq \quad (92)$$

Pentru echilibrul (XVIII) formula (11) se scrie:

$$\frac{[M_t Z_v]^n [L^{p-}]^{mq}}{[M_p L_q]^m [Z^{t-}]^r} = \frac{K_{M_t Z_v}^n}{K_{M_p L_q}^m} \quad (93)$$

Din egalitatea (93) se poate exprima $[Z^{t-}]$ la echilibru:

$$[Z^{t-}] = \sqrt[r]{\frac{K_{M_t Z_v}^n [M_t Z_v]^n [L^{p-}]^{mq}}{K_{M_p L_q}^m [M_p L_q]^m}} \quad (94)$$

În formula (94) se pot înlocui concentrațiile de echilibru cu gradul de transformare β , concentrația inițială a complexului mai labil $M_p L_q (c_0)$ și concentrația analitică a adandului $L^{p-} (c_1)$, considerînd următoarele egalități, conform echilibrului XVIII:

$$[M_p L_q]_{\text{descompus}} = \beta \cdot c_0 \quad (95)$$

$$[M_p L_q]_{\text{nedescompus}} = c_0(1 - \beta) \quad (96)$$

$$[M_t Z_v]_{\text{format}} = \frac{n}{m} [M_p L_q]_{\text{descompus}} = \frac{n}{m} \beta c_0 \quad (97)$$

$$[L^{p-}]_{\text{reacționat}} = q [M_p L_q]_{\text{nedescompus}} = q c_0(1 - \beta) \quad (98)$$

$$[L^{p-}]_{\text{nereacționat}} = c_1 - [L^{p-}]_{\text{reacționat}} = c_1 - q c_0(1 - \beta) \quad (99)$$

Înlocuind aceste valori în expresia (94), se obține:

$$[Z^{t-}] = \sqrt[r]{\frac{K_{M_t Z_v}^n \left(\frac{n}{m} \beta c_0\right)^n [c_1 - q c_0(1 - \beta)]^{mq}}{K_{M_p L_q}^m [c_0(1 - \beta)]^m}} \quad (100)$$

sau:

$$[Z^{t-}] = \sqrt[r]{\frac{K_{M_t Z_v}^n \cdot n^n \cdot \beta^n \cdot c_0^{n-m} [c_1 - q c_0(1 - \beta)]^{mq}}{K_{M_p L_q}^m \cdot m^m \cdot (1 - \beta)^m}} \quad (101)$$

Din formula (101) se vede că pentru a putea realiza echilibrul de formare al unui complexonat în condițiile discutate, este nevoie de o cantitate cu atât

mai mare de complexon, cu cât este mai stabil complexul labil $M_p L_q$ și cu atât mai puțină, cu cât este mai stabil complexonatul $M_t Z_v$ format. În același timp trebuie să se țină cont și de diferența între concentrația analitică a adendului și concentrația inițială a complexului mai labil $M_p L_q$, întrucît cu cît este mai mare această diferență, cu atât este necesară o cantitate mai mare de complexon, așa cum se cunoaște de altfel și din practica analitică și este evident că trebuie să se aleagă astfel aceste concentrații, încît cu consum relativ mic de reactivi să se realizeze scopul urmărit.

Cu ajutorul formulei (101) se poate calcula concentrația de complexon necesară unui anumit echilibru (XVIII), adică se poate calcula cantitatea de complexon necesară momentului de început și sfîrșit de formare a complexonatului $M_t Z_v$, în funcție de produsul său de stabilitate, produsul de stabilitate al complexului mai labil, gradul de transformare dorit, concentrația inițială a complexului mai labil și de concentrația analitică a adendului L^{p-} .

Din formula (93) se poate exprima și concentrația adendului L^{p-} la echilibru:

$$[L^{p-}] = \sqrt[mq]{\frac{K_{M_t Z_v}^n [M_p L_q]^m [Z^{t-}]^r}{K_{M_p L_q}^m [M_t Z_v]^n}} \quad (102)$$

În formula (102) se pot înlocui concentrațiile de echilibru cu gradul de transformare β , concentrația inițială a complexului mai labil $M_p L_q$ (c_0) și concentrația analitică a complexonului Z^{t-} (c_2), considerînd egalitățile (95), (96) și (97), precum și egalitățile următoare, conform reacției de echilibru (XVIII):

$$[Z^{t-}]_{\text{reacționat}} = v[M_t Z_v]_{\text{format}} = \frac{vn}{m} \beta c_0 \quad (103)$$

$$[Z^{t-}]_{\text{nereacționat}} = c_2 - [Z^{t-}]_{\text{reacționat}} = c_2 - \frac{vn}{m} \beta c_0 \quad (104)$$

Efectuînd înlocuirile necesare în ecuația (102), se obține:

$$[L^{p-}] = \sqrt[mq]{\frac{K_{M_t Z_v}^n [c_0(1-\beta)]^m \cdot \left(c_2 - \frac{vn}{m} \beta c_0\right)^r}{K_{M_p L_q}^m \left(\frac{n}{m} \beta c_0\right)^n}} \quad (105)$$

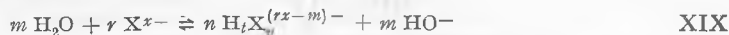
sau:

$$[L^{p-}] = \sqrt[mq]{\frac{m^n \cdot K_{M_t Z_v}^n \cdot c_0^{m-n} (1-\beta)^m \left(c_2 - \frac{vn}{m} \beta c_0\right)^r}{n^n \cdot K_{M_p L_q}^m \cdot \beta^n}} \quad (106)$$

Cu ajutorul formulei (106) se poate calcula concentrația de adend L^{p-} necesară realizării unui anumit echilibru (XVIII), adică se poate calcula cantitatea de adend Z^{t-} necesară unui grad de transformare dorit ($\beta = 0-1$), în funcție de constanta de formare a complexonatului, produsul de stabilitate a complexului mai labil, concentrația inițială a complexului mai labil și de concentrația analitică a complexonului Z^{t-} . Se vede că și în acest caz trebuie să se țină cont de diferența între concentrațiile c_2 și c_0 , în sensul arătat la discutarea sumară a formulei (101).

Întrucît acest caz este de o importanță deosebită în chimia analitică a complexonilor, discutarea sa mai amănunțită constituie obiectul unei note viitoare.

3. Hidroliza (solvoliza) anionilor. Considerînd că hidroliza anionilor decurge după reacția de echilibru:



(unde m, r, x, n, t, v au semnificațiile uzuale), se poate scrie expresia constantei globale de transformare, în acest caz constanta globală de hidroliză anionică K_h'' , care este un caz particular al ecuației (11):

$$K_h'' = \frac{[\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}]^n [\text{HO}^-]^m}{[\text{H}_2\text{O}]^m [\text{X}^{x-}]^r} = \frac{K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}^n}{K_{\text{H}_2\text{O}}^m} \quad (107)$$

unde s-a notat cu $K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}$ produsul de stabilitate al compusului $\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}$ și cu $K_{\text{H}_2\text{O}}$ constanta de stabilitate a apei (adică valoarea reciprocă a constantei de disociere).

Deoarece într-o soluție apoasă se poate considera $[\text{H}_2\text{O}] = \text{constant}$, ecuația (107) se mai poate scrie:

$$K_h'' = \frac{K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}^n [\text{H}_2\text{O}]^m}{K_{\text{H}_2\text{O}}^m} = \frac{[\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}]^n [\text{HO}^-]^m}{[\text{X}^{x-}]^r} \quad (108)$$

Ținînd cont de egalitatea (69) și înlocuind în (108), se obține:

$$K_h'' = K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}^n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{[\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}]^n [\text{HO}^-]^m}{[\text{X}^{x-}]^r} \quad (109)$$

Din reacția de echilibru rezultă:

$$m [\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}] = n [\text{HO}^-] \quad (110)$$

de unde:

$$[\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}] = \frac{n}{m} [\text{HO}^-] \quad (111)$$

și înlocuind această valoare în (109), se obține:

$$K_h'' = K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}^n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{n^n [\text{HO}^-]^{m+n}}{m^n [\text{X}^{x-}]^r} \quad (112)$$

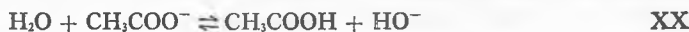
Mai înlocuind $[\text{HO}^-]$ cu valoarea sa din formula produsului tonic al apei, conform egalității (70), se ajunge la:

$$K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}}^n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{n^n P_{\text{H}_2\text{O}}^{m+n}}{m^n [\text{X}^{x-}]^r [\text{H}^+]^{m+n}} \quad (113)$$

Ecuația (113) permite calcularea concentrației ionilor H^+ la echilibru:

$$[\text{H}^+] = \sqrt[m+n]{\frac{n^n P_{\text{H}_2\text{O}}^m}{m^n \cdot K_{\text{H}_t \text{X}_v^{(rx-m)-}} [\text{X}^{x-}]^r}} \quad (114)$$

Cu ajutorul egalității (114) se pot calcula toate cazurile de hidroliză ale anionilor. Astfel, considerînd un caz mai simplu și anume hidroliza ionului CH_3COO^- :



se poate scrie:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_{CH_3COOH} CH_3COO^-}} \quad (115)$$

unde s-a notat cu K_{CH_3COOH} constanta de stabilitate a acidului acetic (valoarea reciprocă a constantei de disociere k_{CH_3COOH}). Dacă se notează concentrația inițială a sări hidrolizate (în acest caz să considerăm CH_3COONa , practic total disociat) cu c'' și înlocuind în (115), se obține:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} k_{CH_3COOH}}{c''}} \quad (116)$$

adică tocmai formula clasică cunoscută pentru calculul concentrației ionilor de hidrogen la hidroliza sărurilor provenite de la un acid slab și o bază tare, considerînd sarea total disociată și acceptînd aproximația:

$$[H_2O]_{nedisociată} = [H_2O]_{totală} \quad (117)$$

Formulele generale de substituție discutate în această lucrare se aplică evident și altor cazuri de substituție cu reactiv neparticipant la alte echilibre, ca atare pot fi folosite și în alte domenii ale chimiei analitice și chimiei în general. Se vede că formulele clasice de hidroliză sînt un caz particular al formulelor discutate mai sus, după cum tot un caz particular sînt și formulele aplicate la diversele echilibre ale complexonilor și complexonaților.

În toate cazurile discutate se face abstracție de viteza reacțiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry* Part I, vol. I, Section B, Chapter 14, *Complexation Reactions* (by A. Ringbom), The Interscience Encyclopaedia, Inc., New York, 1959.
2. C. Liteanu, I. Crișan, C. Calu, „Revista de chimie”, **10**, 351 [1959]; „Z. analyt. Chem.”, **175**, 369 [1960].
3. F. Nydahl, „Talanta”, **4**, 141 [1960].
4. I. M. Kolthoff, „Z. anorg. Chem.”, **112**, 172 [1920].
5. R. Fricke, O. Windhausen, „Z. anorg. Chem.”, **132**, 273 [1924].
6. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, „Helv. Chim. Acta”, **37**, 937 [1954].
7. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, „Helv. Chim. Acta”, **31**, 459 [1948].
8. G. Schwarzenbach, „Die komplexometrische Titration”, II. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956, pg. 7, 10.

РАЗЛОЖЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ С РЕАКТИВОМ, НЕ УЧАСТВУЮЩИМ В ДРУГИХ РАВНОВЕСИЯХ

(Резюме)

В работе обсуждается разложение и образование комплексонатов с помощью реакций замещения с реактивом, не участвующим в других равновесиях (без внимания участия реактива в равновесиях сольватации).

Показаны общие формулы реакции данного типа, способ вычисления и формула для вычисления концентрации реактива, необходимые для осуществления желанного равновесия, общее уравнение степени превращения и т. д.

Обсуждённые общие формулы были применены на реакциях катионоидного замещения (электрофильные), как напр., на разложении комплексонов под действием сильной кислоты, на образовании более устойчивых комплексонов из комплексонов менее устойчивых, на гидролизе катионов, а также на реакциях замещения анионоидного типа (ядрофильные), как напр., на разложении комплексонов под действием сильного основания, на образовании комплексонов из менее устойчивых комплексов, на гидролизе анионов. Из обсуждения данных случаев вытекает, что как гидролиз катионов (происходящих из слабых оснований), так и анионов (происходящих из слабых кислот) являются лишь частным случаем реакций замещения с реактивом, не участвующим в других равновесиях, подобно тому как частными случаями являются также обсужденные реакции образования и разложения комплексонов.

В работе дано и общее уравнение степени превращения β (31 уравнение).

Общие формулы реакций разложения с неучаствующим реактивом могут быть применены и на других равновесиях, следовательно могут быть использованы и в других отраслях аналитической химии и в химии, вообще.

Во всех рассмотренных случаях оставляется в стороне скорость реакций.

DÉCOMPOSITION ET FORMATION DES COMPLEXONATES PAR DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AVEC UN RÉACTIF NE PARTICIPANT PAS A D'AUTRES ÉQUILIBRES

(Résumé)

On discute la décomposition et la formation des complexonates par des réactions de substitution avec un réactif ne participant pas à d'autres équilibres (abstraction faite de la participation du réactif aux équilibres de solvation).

On donne les formules générales d'une réaction de ce type, le mode de calcul et des formules pour calculer la concentration de réactif nécessaire pour réaliser l'équilibre désiré, l'équation générale du degré de transformation etc.

Les formules générales traitées ont été appliquées aux réactions de substitution cationoïde (électrophile), comme par exemple la décomposition des complexonates sous l'action d'un acide fort, la formation de complexonates plus stables en partant de complexonates moins stables, l'hydrolyse des cations; elles ont été appliquées aussi aux réactions de substitution des complexonates sous l'action d'une base forte, la formation de complexonates à partir de complexes moins stables, l'hydrolyse des anions. De la discussion de ces cas il ressort que l'hydrolyse des cations (provenant de bases faibles) aussi bien que celle des anions (provenant d'acides faibles) ne sont que des cas particuliers des réactions de substitution avec un réactif ne participant pas à d'autres équilibres comme d'ailleurs les réactions décrites, de formation et de décomposition des complexonates, n'en sont elles aussi que des cas particuliers. On donne encore, dans ce travail, l'équation générale du degré de transformation β (équation n 31)

Les formules générales des réactions de substitution avec des réactifs non-participants peuvent être appliquées à d'autres équilibres aussi. Ainsi elle peuvent encore être utilisées en d'autres domaines de la chimie analytique et de la chimie en général. Dans tous les cas débattus il est fait abstraction de la vitesse des réactions.



CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (VI)

Asupra unor produși de condensare și reducere a 2-(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolului

de

ALEXANDRU SILBERG, ZOLTAN FRENKEL și LIVIU CORMOȘ

În lucrări anterioare [1,2] au fost studiate sinteza și unele comportări ale 2-(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolului (I). În lucrarea de față s-au continuat cercetările începute asupra acestei aldehide (I) sintetizând noi derivați ai acesteia.

Prin condensarea aldehidei (I) cu ester acetilacetic în prezența piperidinei la rece, se obține esterul etilic al acidului β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)- α -acetilacrilic (II). Din datele analitice rezultă că esterul II se formează chiar dacă se lucrează cu un exces de ester acetilacetic la temperatura ambiantă spre deosebire de p-nitrobenzaldehydă care în aceste condiții se condensează cu două molecule de ester acetic [3].

Aldehida I, sub acțiunea catalitică a piperidinei reacționează cu multă ușurință și cu esterul malonic formînd diesterul acidului β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4) α -carboxi-acrilic (III).

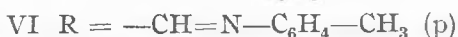
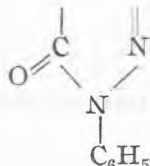
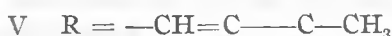
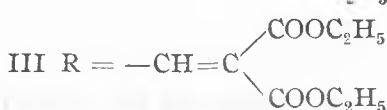
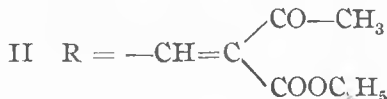
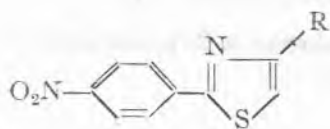
Prin utilizarea reacției Knoevenagel aldehida I se condensează cu randamente bune cu acidul malonic, reacția fiind însoțită de decarboxilarea acidului. Se obține astfel acidul β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)-acrilic (IV), de puritate mai mare decît în cazul sintezei Perkin [1]. În acest caz, însă, randamentele sînt ceva mai mici.

În condiții asemănătoare cu p-nitrobenzaldehyda [4], aldehida I reacționează și cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, obținînd produsul de condensare V.

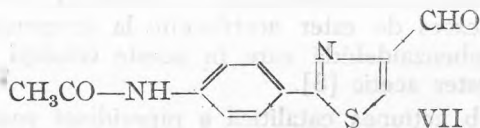
Aldehida I formează cu multă ușurință și baze Schiff (VI) care spre deosebire de bazele Schiff ale 2-acetilamino-4-formil-5-nitrotiazolului [5] nu manifestă de loc sensibilitatea fotochimică.

Prin reducerea aldehidei I cu clorură stanoasă în mediu de acid acetic și acid clorhidric concentrat se obține un produs cu punct de topire foarte ridicat (peste 300°) insolubil în majoritatea solvenților organici uzuali. După

comportări și datele analitice s-ar fi format cu randamente bune un polimer al 2-(p-aminofenil)-4-formil-tiazolului sub formă de sare dublă cu Cl_4Sn .



Polimerul prin fierbere cu piridină și anhidridă acetică suferă un proces de depolimerizare și acetilare concomitentă transformându-se în 2-(p-acetilaminofenil)-4-formil-tiazol (VII). Aldehida VII reacționează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina și cu p-toluidina formând hidrazona, respectiv baza Schiff corespunzătoare.



Sintezele derivaților de mai sus aduc elemente noi în ceea ce privește studiul reactivității aldehidei I. Unii dintre acești derivați pe lângă interesul teoretic amintit, mai prezintă foarte probabil și un interes practic.

Astfel, prin analogie cu alți derivați de acest tip [6] aldehida VII cît și produsul de condensare fenil-metil-pirazolonc V ar putea constitui produși de plecare pentru sintezele unor substanțe cu importanță farmaceutică.

Partea experimentală.

Esterul etilic al acidului β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)- α -acetilacrilic (II).

Un amestec de 1 g aldehidă I, 1 cc. ester acetilacetic, o picătură de piperidină și două picături de alcool se lasă în repaus 24 de ore la o temperatură de -4 pînă la -2°C (în frigider). Cristalele alb-gălbui formate se filtrează și se recrystalizează din alcool metilic. P.t. 176°C . Se formează același

produs și în cazul cînd se lucrează cu un exces de ester acetilacetic la temperatura ambiantă.

Analiza elementară $C_{10}H_{14}O_5N_2S$. (274). Calculat N 8,80, găsit N 8,56.

Diesterul etilic al acidului β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)- α -carboxi-acrilic (III).

1 g aldehydă I se amestecă cu 2 cc. ester malonic și cîteva picături de piperidină și după 48 de ore de repaus la temperatura ambiantă, cristatele formate se filtrează. Produsul brut care cîntărește 1 g se recrystalizează din alcool etilic. P. t. 150°C.

Analiza elementară $C_{17}H_{16}O_6N_2S$. (376,1). Calculat N 7,44, găsit N 7,65.

Acidul β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)-acrilic. (IV).

Un amestec de 1 g aldehydă I, 1 g acid malonic, 3,5 cc. piridină și 0,2 cc. piperidină, se încălzește pe baie de apă 1,5 ore și ulterior se mai fierbe pe sită 15 minute. Turnînd produsul de reacție în 35 cc. HCl 2n depune 1,1 g derivat acrilic brut (IV) care se purifică prin recrystalizări repetate din acid acetic glacial în prezență de cărbune animal. Se obține un produs cristalin alb-gălbui cu P. t. 252—253°C. Proba amestecului nu dă nici o depresiune cu derivatul acrilic obținut după metoda Perkin [1].

2-p-nitrofenil-tiazolil-4-metiliden-(1'-fenil-3'-metil)-pirazonă-5. (V).

Se mojarază 0,5 g aldehydă I și 0,37 g 1-fenil-3-metil-5-pirazonă și amestecul se încălzește treptat pe o baie de ulei pînă la 150—160°C. În timpul încălzirii culoarea amestecului se închide și devine roșie. Ulterior se întrerupe încălzirea și se lasă produsul brut să se răcească treptat pe baie.

Prin recrystalizarea produsului de reacție din piridină se obține un produs cristalin roșu-portocaliu cu P. t. 262°C.

Analiza elementară $C_{17}H_{13}O_2N_3S$. (323,1). Calculat N 14,40; găsit N. 14,70.

N-(2-p-nitrofenil-tiazolil-4-metiliden)-p-toluidina (VI).

0,25 g aldehydă I și 0,12 g p-toluidină se solvă la cald în cîteva cc. alcool etilic și soluția alcoolică se fierbe $\frac{1}{2}$ oră pe baia de apă. Prin răcirea soluției alcoolice depune un precipitat cristalin galben care după recrystalizare dintr-o cantitate mică de alcool are P. t. 140°C.

Analiza elementară $C_{17}H_{13}O_2N_3S$ (323,1) calculat N 13,00; găsit N 12,75.

Polimerul 2-(p-aminofenil)-4-formil-tiazolului.

La 1 g aldehydă I solvită în 10 cc. acid acetic glacial se adaugă o soluție proaspăt preparată de Cl_2Sn în ClH conc. (1,6 g. Sn. + 5 cc. HCl conc.) și amestecul se fierbe cca. 20 de minute. Precipitatul roșu cristalin obținut după filtrare și uscare, cîntărește 0,9 g. și are P. t. peste 300°C. Este de remarcat că produsul brut imediat după sinteză se solvă parțial în apă sau alcool fierbinte din care se poate recrystaliza. După scurt timp și porțiunea inițial recrystalizată devine insolubilă în acești solvenți. Foarte probabil deja în decursul reducerii o mare parte din aminoaldehyda formată se polimerizează (porțiunea inițial insolubilă), procesul de polimerizare încheindu-se complet după terminarea reducerii. Polimerul format, după datele analitice conține pe

lingă resturile de aminoaldehidă (R) și Cl_4Sn , fiind probabil un complex de tipul $(\text{R})_{2x}(\text{Cl}_4\text{Sn})_x$.

Este cunoscută comportarea analogă a p-nitrobenzalhidei, care, prin reducere dă naștere la p-aminobenzaldehidă nestabilă, foarte ușor polimerizabilă.

2(p-acetilaminofenil)-4-formil-tiazolul. (VII).

0,3 g, din polymerul de mai sus se fierbe în cca 10 cc. piridină pînă la solvire aproape completă și soluției piridinice clare i se adaugă după răcire 10 cc. anhidridă acetică. Amestecul se fierbe cu grijă (inflamabil) pînă la evaporarea completă a soluției. Reziduul se reia cu 25—30 cc. apă și se fierbe pînă la solvirea precipitatului format inițial. După filtrare și răcire, din soluția apoasă depune cca 0,1 g produs cristalin alb care după o nouă recristalizare din apă are P. t. 275—276°C. Aldehida VII reacționează în soluție alcoolică concentrată cu dinitrofenilhidrazina formînd o hidrazonă cristalină galbenă și cu p-toluidina dînd naștere la o bază Schiff incoloră, aciculară. După datele analitice aldehida cristalizează cu o moleculă de piridină.

Analiza elementară $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. (297,1). Calculat N 12,92; găsit N 12,80.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, „Studia Univ. Babeș-Bolyai“, Ser. Chemia, Fasc. 2, 23 (1962).
2. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, „Studia Univ. Babeș-Bolyai“, Ser. Chemia, Fasc. 2, 273 [1963].
3. E. Knoevenagel, „Liebigs Ann. Chem.“ 303, 236 [1898].
4. L. Knorr, „Liebigs Ann. Chem.“ 238, 179 [1887].
5. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, „Chem. Ber.“ 96, 2992 [1963].
6. H. Erlenmeyer și colab., „Helv. chim. Acta“, 33, 1271 [1950].

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТИАЗОЛОВ (VI)

О некоторых продуктах конденсации и восстановления 2-(п-нитрофенил)-4-формилтиазола

(Резюме)

В предыдущих работах [1,2] изучали синтез и некоторые поведения 2-(п-нитрофенил)-4-фенилтиазола (I).

В настоящей работе продолжают исследования, начатые над этим альдегидом (I), синтезируя его новые производные.

Конденсацией альдегида I с ацетилуксусным эфиром, малоновым эфиром, малоновой кислотой, 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном и п-толуидином были синтезированы производные II, III, IV, V и VI.

Восстановлением с SnCl_2 , альдегид I превращается в полимер 2-(*p*-аминофенил)-4-формилтиазола.

Действием пиридина и уксусного ангидрида полимер претерпевает процесс деполимеризации и одновременно ацетируется, образуя 2-*p*-ацетиламинофенил-4-формилтиазол (VII).

Помимо теоретического интереса, некоторые из вышеупомянутых соединений (V, VII) могли бы иметь и терапевтическое значение.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES THIAZOLS (IV)

Sur certains produits de condensation et de réduction du 2 (p-nitrophényl)-4-formyl-thiazol

(Résumé)

Des études antérieures [1, 2] ont traité de la synthèse et de certains comportements du 2 (*p*-nitrophényl)-4-formyl-thiazol (I). Dans la présente étude on a poursuivi les recherches commencées sur cet aldéhyde (I) en synthétisant de nouveaux dérivés de ce dernier.

La condensation de l'aldéhyde I par l'ester acétylacétique, l'ester malonique, l'acide malonique, 1-phényl-3 méthyle-pyrazolone et *p*-toluidine a permis de synthétiser les dérivés II, III, IV, V et VI.

La réduction par Cl_2Sn transforme l'aldéhyde I en polymère du 2 (*p*-aminophényl)-4-formyl-thiazol. Le polymère subit, sous l'action de la pyridine et de l'anhydride acétique, un procès de dépolymérisation et d'acétylation concomittante, donnant naissance au 2 (*p*-acétylaminophényl)-4-formyl-thiazol (VII).

Outre l'intérêt théorique qu'ils présentent, certains de ces produits (V, VII) pourraient avoir aussi une importance thérapeutique.



DESPRE ACRIDONE (XXXII)

Contribuțiuni la studiul izomerizării p-clor-C-fenil-antranililor
în clor-acridone

de

Acad. IOAN TĂNĂSESCU, **CECILIA ANGHEI, ALEXANDRU POPESCU**

Una din metodele de obținere a acridonelor substituie este și aceea care are ca punct de plecare condensarea o-nitro-benzaldehidelor cu diverși benzeni substituiți, ca halogenbenzenii sau toluenul, în prezență de H_2SO_4 conc. și $NaNO_2$ [1].

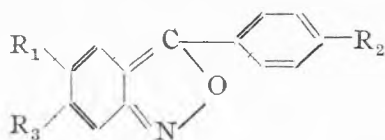
Datele din literatură privind mecanismul acestei reacții [2] indică posibilitatea teoretică de formare în această condensare a mai multor izomeri de poziție, respectiv, de a rezulta un amestec, citîndu-se chiar un caz de obținere pe această cale a unei acridone neunitare [3].

Pentru identificarea acridonelor s-a recurs în general la prepararea 9-(p-dimetil-amino-fenil)-acridin-derivaților. S-au ivit însă și aici dificultăți din cauză că derivații acridinici ai unora dintre acridonele izomere, aveau puncte de topire foarte apropiate care nu permiteau să se poată afirma cu suficientă siguranță care dintre izomeri a rezultat din reacție, (cazul 9-(p-dimetil-amino-fenil)-3-clor acridinei, cu p. t. = 234° — 235° și al 9-(p-dimetil-amino-fenil)-2-clor-acridinei p. t. = 230° — 232°) [4].

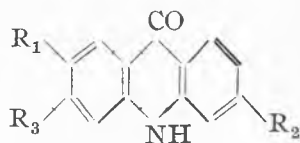
Aceste observații au arătat necesitatea unor precizări în ce privește posibilitatea formării mai multor izomeri în reacția de condensare mai sus amintită.

Deoarece formarea acridonelor în condensarea o-nitro-benzaldehidelor cu benzeni substituiți are loc prin transpoziția intramoleculară a C-fenil-antranililor formați ca substanțe intermediare [2], s-a căutat ca pornind de la C-fenil-antranilii obținuți pe altă cale cu o structură bine definită și care au fost izomerizați în prezență de H_2SO_4 conc. și $NaNO_2$ la acridone, să se verifice dacă apariția izomerilor nu este posibilă în această fază a sintezei mai sus-citate.

De aceea am luat în studiu două cazuri de izomerizare și anume: a p-clor-C-fenil-antranilului (I) și a 5-clor-p-clor-C-fenil-antranilului (II) care după afirmațiile incomplet motivate din literatură ar duce la 3-clor-acridonă (III) [5] respectiv 3,7-diclor-acridonă (IV) [6].



- I. ($R_1 = H$ $R_2 = Cl$ $R_3 = H$)
 II. ($R_1 = Cl$ $R_2 = Cl$ $R_3 = H$)
 V. ($R_1 = H$ $R_2 = NH_2$ $R_3 = H$)
 VI. ($R_1 = Cl$ $R_2 = NH_2$ $R_3 = H$)
 XIII. ($R_1 = H$ $R_2 = F, Cl, Br, I$,
 $R_3 = NO_2$)



- III. ($R_1 = H$ $R_2 = Cl$ $R_3 = H$)
 IV. ($R_1 = Cl$ $R_2 = Cl$ $R_3 = H$)
 XII. ($R_1 = H$ $R_2 = F, Cl, Br, I$,
 $R_3 = NO_2$)

Ambii antranili (I, II) sînt substanțe cunoscute în literatură fiind obținuți prin diazotarea p. amino-C-fenil-antranililor corespunzători (V, VI) [5, 6].

În lucrarea de față s-a folosit pentru sintetizarea p. amino-C-fenil-antranililor (V, VI) o metodă care pornește de la o. nitro-benzaldehidă și anilină în prezență de acid acetic și HCl cînd cei doi antranili (V, VI) se formează în amestec, din care se separă cu ușurință [7].

S-a trecut apoi la diazotarea aminoantranililor, obținîndu-se de la p. amino-C-fenil-antranil (V), p. clor-C-fenil-antranil (I), iar de la 5-clor p. amino-C-fenil-antranil (VI), 5 clor-p-clor-C-fenil-antranil (II).

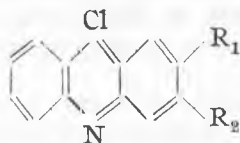
De la p.clor-C-fenil-antranil (I) în prezență de H_2SO_4 și $NaNO_2$ s-a obținut 3 clor-acridona (III) [5].

Problema care trebuia elucidată era de a se preciza dacă într-adevăr, după cum se afirmase [5], clorul din poziția para a C-fenil-antranilului (I) este regăsit în poziția 3 a acridonei, întrucît în cazul dat, acridona obținută prin izomerizarea antranilului (I) nu fusese identificată prin nici un derivat.

În acest scop cloracridona obținută, prin tratare cu $POCl_3$ [8] a fost clorurată în 9 ajungîndu-se la diclor-acridina cu p. t. = 166° . Comparînd punctele de topire ale diverselor x, 9-diclor-acridine ($x = 1, 2, 3, 4$) din literatură [9] se constată că diclor-acridina obținută are p. t. aproape identic cu al 3,9-diclor-acridinei pentru care se indică p. t. = 168° — 169° (VII) și net diferit față de al celorlalte diclor-acridine.

Pentru a întări afirmația că de fapt la izomerizarea antranilului (I) se formează 3 clor-acridona s-a sintetizat și pe altă cale 3-clor-acridona fiind ulterior trecută în 3,9 diclor-acridina cu p. t. = 168° — 169° .

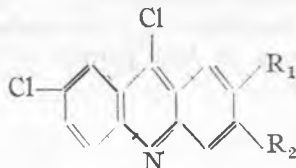
Punctul de topire al probei amestecului dintre cele două diclor-acridine nu arată depresiune, ceea ce pledează pentru faptul că în ambele cazuri s-a plecat de la aceeași monoclor-acridonă care este 3 clor-acridona și s-a obținut astfel 3, 9 diclor-acridina (VII).



- VII. ($R_1 = H$, $R_2 = Cl$)

Se poate afirma astfel, că la izomerizarea antranilului (I) se formează acridona (III) în stare pură și nu sub forma unui amestec de izomeri, ceea ce ar fi determinat o scădere a punctului de topire la derivatul acridinic.

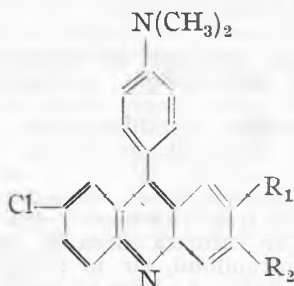
Trecînd apoi la diclor-acridona (IV), pe care am obținut-o prin izomerizarea antranilului (II), am încercat și aici o trecere prin tratare cu POCl_3 [8] într-o tricolor-acridină. S-a ajuns la un produs cu un p.t. = 201° în concordanță cu p. t. al 3, 7, 9, tricolor-acridinei (VIII) care este 201° — 203° [9], fapt care ar pleda pentru o 3, 7 diclor-acridonă (IV).



VIII. ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Cl}$)

IX. ($R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$)

Deoarece însă 3, 7, 9 tricolor-acridina (VIII) are un punct de topire foarte apropiat de al 2, 7, 9 tricolor-acridinei (IX) care este 204° [10] s-a trecut la prepararea unui alt derivat acridinic și anume diclor, 9 (p. dimetil-amino-fenil) acridina, derivat cu p. t. 242° — 243° care este foarte apropiat de cel al 3, 7 diclor 9 (p. dimetil-amino-fenil) acridinei (X) cu p. t. = 240° — 241° [11]. Se constată de asemenea că p. t. al derivatului acridinic (mai sus citat) este net diferit de al 2,7, diclor 9 (p. dimetil-amino-fenil) acridinei (XI) care este 263° [12].



X. ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Cl}$)

XI. ($R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$)

Acest derivat (X) cît și derivatul (VIII) la care deși p. t. e apropiat de al derivatului izomer (IX), nu arată depresiune față de indicațiile din literatură, fiind un indiciu că și în acest caz antranilul (II) prin izomerizare trece în acridonă (IV).

Este de remarcat că la diclor-acridona obținută prin izomerizarea 5-clor-p-clor-C-fenil-antranilului (II) i s-a făcut și anterior un derivat acridinic fără însă să se fi obținut un produs în stare pură, ceea ce a determinat un punct de topire aproximativ, nefiind astfel posibilă o precizare a poziției substituenților [6].

În concluzie, din ambele cazuri de izomerizare studiate mai sus, rezultă că, clorul din poziția para a radicalului C-fenil de la antranil apare exclusiv în poziția 3, excluzându-se posibilitatea formării izomerilor.

Aceste fapte sînt un indiciu că apariția la condensarea o.nitro-benzaldehidelor cu benzeni substituiți a unor produși impuri nu pare să fie cauzată de transpoziția intramoleculară a C-fenil-antranililor ce apar ca produși intermediari.

Totodată, deoarece un număr de acridone 3 substituite (XII) se obțin prin izomerizarea C-fenil-antranililor p — substituiți (XIII) fără să fie identificate prin derivați acridinici [1] folosindu-se doar analogia cu cazurile mai sus-citate, lucrarea de față permite o precizare și în ce privește constituția acestor acridone.

Partea experimentală.

p-amino-C-fenil-antranilul (V) și 5-clor-p-amino-C-fenil-antranilul (VI).

Sinteza acestor substanțe a fost făcută în general după indicațiile din literatură [7] cu unele modificări aduse de noi: 10 g de o.nitro-benzaldehidă se dizolvă în 50 ml acid acetic glacial. Se adaugă 20 ml anilină sub răcire și agitare puternică. Soluția obținută se lasă să stea patru zile la temperatura ambiantă, turnîndu-se după acest interval de timp în 2 l apă, cînd precipită o substanță galben-amorfă (randament brut = 16 g). Produsul galben amorf se prelucurează astfel: cite un gram se fierbe cu 6 ml acid clorhidric conc. și 3 ml alcool etilic 95% timp de 15 secunde, turnîndu-se apoi totul într-un pahar cu pereții groși introdus în prealabil în gheață. Porțiunile prelucrate din produsul brut sînt încă 15 minute ținute în gheață după care timp se filtrează.

Precipitatul se suspendă apoi în 500 ml apă, se alcalinizează cu NH_3 conc. (pH = 8), se filtrează și se usucă (randament brut 7 g). Filtratul este format dintr-un amestec de p-amino-C-fenil-antranil (V) și 5-clor-p-amino-C-fenil-antranil (VI).

Separarea lor cu ajutorul diferenței de solubilitate în alcool etilic în care derivatul clorurat este mai puțin solubil s-a dovedit a nu fi atît de eficientă cum indică literatura [7]. De aceea, ne-am folosit de proprietatea clorhidraților de a se diferenția în ce privește solubilitatea lor. S-a lucrat astfel: 5 g de substanță brută provenită în urma alcalinizării cu NH_3 conc. și care nu este altceva decît un amestec de antranili (V, VI) se încălzește pînă la fierbere în 750 ml acid clorhidric 2 N. circa 1 minut. În aceste condițiuni se dizolvă total para-amino-C-fenil-antranilul (V) și numai o mică parte din 5-clor-p-amino-C-fenil-antranil. Se răcește și se filtrează. Ceea ce rămîne pe filtru este clorhidratul 5-clor-p-amino-C-fenil-antranilului, iar în soluție se află clorhidratul para-amino-C-fenil-antranilului.

5-clor-p-amino-C-fenil-antranilul (II) se obține în felul următor: clorhidratul insolubil al acestuia, rămas pe filtru, este suspendat în puțină apă și tratat cu amoniac (o soluție 2N), cînd se formează baza liberă care este filtrată și tratată cu alcool etilic la fierbere (30 ml alcool pentru 5 g bază liberă).

În felul acesta, urmele de p-amino-C-fenil-antranil se îndepărtează, fiind foarte ușor solubil în alcool etilic la cald.

Baza liberă astfel obținută care este de fapt 5-clor-p-amino-C-fenil-antranilul este recrystalizată de mai multe ori din alcool etilic 95%, adăugîndu-se la ultima recrystalizare și cărbune animal. P. t. = 208°.

Din soluția clorhidrică obținută în urma fierberii cu acid clorhidric 2N și ulterior a filtrării, prin alcalinizare cu NH_3 , 2N precipită p-amino-C-fenil-antranilul (V) care se filtrează și se recrystalizează din alcool apos P. t. 113°.

p-Clor-C-fenil-antranilul (I) a fost sintetizat conform indicațiilor din literatură [5].

Izomerizarea p-clor-C-fenil-antranilului (I) în 3 clor-acridonă (III) executată conform metodei preparative descrise în literatură, [5].

3, 9-diclor-acridina (VII) [8].

0,17 g 3 clor-acridonă se tratează cu 2,4 ml POCl₃ (proaspăt distilată) într-un balon cu șlif prevăzut cu un refrigerent de aer și tub de CaCl₂. Balonașul este introdus în etuvă și încălzit o jumătate de oră la 100° iar o altă jumătate de oră la 125°; după răcire se tratează cu cloroform și se toarnă în 170 ml amoniac 5%. Se separă apoi stratul cloroformic și se tratează din nou cu amoniac 5%, operație repetată de două ori, trecându-se ulterior la spălarea cu apă a acestui strat, la uscarea pe CaCl₂ și apoi la evaporarea la sec. Rândament brut 0,07 g. După două recristalizări din benzen în prezența cărbunelui animal se obține diclor-acridina cu p.t. 166°; literatura dă p.t. 168° [9].

5 clor-p-clor-C-fenil-antranil (II) [6].

Izomerizarea 5 clor-p-clor-C-fenil-antranilului (II) în 3,7-diclor-acridonă (IV); această transpoziție a fost executată după metoda preparativă [6] dată în literatură.

3, 7, 9-triclor-acridina (VIII) a fost preparată prin aceeași metodă descrisă la 3, 9 diclor-acridină (VII) [8].

3,7-diclor-9-(p. dimetil-amino-fenil)-acridina (X) [6].

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, Z. Frenkel „Studii cercet. chimie” (Cluj) 4, nr. 3—4, 227 (1956)
- I. Tănăsescu, Z. Frenkel, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, Ser. 1 nr. 2, 145 (1959)
- I. Tănăsescu, L. Almași, A. Hantz, „Studii cercet. chimie” (Cluj), 11, 105 (1960)
2. R. M. Acheson, *Acridines*, New York, 1956, p. 166.
3. I. Tănăsescu, V. Fărcășan, O. Piringier, „Studii cercet. chimie” (Cluj), 12, 285 (1961)
4. I. Tănăsescu, V. Fărcășan, „An. Acad. R.P.R., Sec. Științe geol., geogr. și biol. Ser. A.” [2], nr. 16, 443 (1949)
5. I. Tănăsescu, A. Silberg, „Bull. Soc. Chim. France”, [5], 3, 2383 (1936).
6. I. Tănăsescu, M. Suci, „Bull. Soc. Chim. France”, [5], 4, 245 (1937)
7. S. Secăreanu, A. Silberg, „Bull. Soc. Chim. France”, [5], 3, 1777 (1936).
8. K. Lehmsstedt, K. Schroeder, „Ber. dtsch. chem. Ges.” 70, 838 (1937)
9. A. Albert, *The Acridines*, London, 1951, p. 135
10. M. Ionescu, I. Goia, H. Mantsch, „Studii cercet. chimie” (Cluj), 12, 135 (1961)
11. I. Tănăsescu, M. Macarovici, „Bull. Soc. Chim. France” [5], 4, 240 (1936)
12. M. Ionescu, I. Goia, „Studii cercet. chimie” (Cluj) 10, 335 (1959).

ОБ АКРИДОНАХ (XX XII)

К исследованию изомеризации п-хлор-С-фенилантранилов в хлоракридонах

(Резюме)

Так как большое число 3-замещенных акридонов (XII) получается изомеризацией пара-замещенных С-фенилантранилов (XIII) [1], без их идентификации акридиновыми производными, настоящая работа, используя лишь аналогию с предыдущими работами [5,6], позволяет сделать уточнения относительно состава этих акридонов.



Работа проводилась на п-хлор-С-фенилантраниле и на 5-хлор-п-хлор-С-фенил-антраниле и в обоих случаях получились 3-хлоракридоны, факт, доказанный с помощью 9-замещённых акридиновых производных. Это означает, что тогда, когда изомеризация имеет место, то заместитель в положении пара-С-фенилантранилов снова находится в положении 3 образованного акридона.

SUR LES ACRIDONES (XXXII)

Contribution à l'étude de l'isomérisation des p. chlore-C-phényle-anthranyles dans le chlore-acridone

(Résumé)

Un grand nombre d'acridones 3 substituées (XII) étant obtenues par isomérisation des C-phényle-anthranyles para substitués (XIII) [1] sans avoir été identifiées par des dérivés acridiniques, en utilisant simplement l'analogie avec les travaux antérieurs [5, 6] la présente étude permet d'apporter une précision relative à la constitution de ces acridones.

On a travaillé sur le p. chlore-C-phényle anthranyle et sur le 5 chlore p. chlore-C-phényle-anthranyle et obtenu dans les deux cas 3 chlore-acridone, résultat confirmé à l'aide de dérivés acridiniques 9 substitués; cela signifie que, lors de l'isomérisation, le substituant de la position des para a-C-phényle-anthranyles se retrouve dans la position 3 de l'acridone formée.

