

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1963

C L U J

În 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* выходит следующими сериями:

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

Dans leur 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).

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1963

C L U J

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. KÉKÉDY, Șef lucr. G. NIAC,
Acad. prof. R. RIPAN (redactor responsabil), Lector E. VARGHA

Redacția:

CLUJ, str. M. Kögálniceanu, 1
Telefon 34-50

S U M A R

| | |
|--|-----|
| Sesiunea științifică de chimie pe țară a cadrelor didactice din învățământul superior. Cluj 24-26 sept. 1962 (Acad. R. RIPAN) | 13 |
| Din comunicările prezentate la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice din învățământul superior. Cluj, 24-26 septembrie 1962 | |
| I. CĂDARIU, E. SCHÖNBERGER, Cinetica reacției dintre metan și oxid de carbon în descărcări electrice | 19 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, A. ULARIU, Determinarea colorimetrică a osmiului cu o-dianizidină | 23 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, V. LEVINȚA, Determinarea colorimetrică a osmiului cu para-anizidină | 27 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, M. MARICA, A. Studiul spectrofotometric al sistemului Cu^{2+} - clorhidratul monoetanoletilendiaminei. B. Determinarea colorimetrică a cuprului | 31 |
| D. NEGOIU, M. NASEA, Studiul spectrofotometric asupra reacției dintre azotatul de toriu și cromotrop 2R. Determinarea spectrofotometrică a torinului | 39 |
| E. CHIFU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (II). Echilibrul presiune superficială - presiune hidrostatică | 49 |
| IUDITA KERTÉSZ-MUREȘAN, ELENA KACSÓ, Despre mecanismul trecerii latexurilor de copolimer acrilat de etil-acid acrilic în soluție omogenă | |
| I. Trecerea latexurilor în soluție sub influența EtOH | 57 |
| II. Trecerea latexurilor în soluție sub influența acetonei și dioxanului | 69 |
| Acad. R. RIPAN, V. NEAGU, Studiul fizico-chimic asupra paramolibdatului de sodiu (I) | 79 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, MINERVA TOMUȘ, Studiul asupra formării sărurilor tetrabazice ale acidului silico-12-wolframic și a înlocuirii ionilor metalici cu ajutorul radioizotopilor de ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs și ^{110}Ag | 87 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, MINERVA TOMUȘ, Studiul asupra descompunerii acidului silico-12-wolframic prin metoda radiocromatografică | 93 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, Rafinarea metalelor prin metoda topirii zonare (I). Rafinarea plumbului de argint | 97 |
| GH. MARCU, FJ. TOLEA, Separarea iodului radioactiv de telur prin metoda radiocromatografică | 101 |
| GH. MARCU, GH. MURGU, Analiza soluțiilor de hidroxid de sodiu prin metoda reflexiei radiațiilor β | 107 |
| Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, B. BÖHM, Noi dimetilgloximați cobalt-(III) aminici cu orto- și para-efoxi-anilina | 113 |
| Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, L. SIMON, Noi izomeri de poziție la dimetilgloximații cobaltici (II) | 123 |
| Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Comportarea polifosfaților metalici față de schimbătorii de ioni (I). Dozarea fierului în prezența de cupru, cobalt, nichel cu ajutorul cationiților | 131 |
| C. GH. MACAROVICI, G. SCHMIDT, Studiul combinațiilor complexe cu derivați difenilici (VIII). Studiul spectrofotometric al unor combinații complexe cu o,o'-m,m' - și p,p' - diaminodifenil | 139 |

| | |
|--|-----|
| C. GH. MACAROVICI, RODICA MICU-SEMENIUC, Studiul combinațiilor complexe cu derivați difenilici (VII). Tiocianați metalici cu benzidina | 151 |
| C. GH. MACAROVICI, V. BOTA, Studiu asupra sulfamidelor (XVIII). Studiul vitezei de hidroliză a o-, m-, p-aminobenzhidrazidelor | 163 |
| C. LITEANU, I. CRIȘAN, Produsul aparent (condițional) de solubilitate | 179 |
| GR. POPA, VASILICA CROITORU, D. COSTACHE, Determinarea colorimetrică a Pd(II), în prezența Pt(IV) și Hg(II) | 195 |
| J. KÉKEDY, GERTRUDA BALOGH, Dozarea fotocolorimetrică a toriului cu galeina | 199 |
| J. KÉKEDY, GERTRUDA BALOGH, Galeina, un nou indicator metalocromic pentru dozarea complexometrică a toriului | 205 |
| L. KÉKEDY, GERTRUDA BALOGH, Dozarea fotocolorimetrică a zirconiului cu galeina | 207 |
| C. LITEANU, I. ROSTÁS, Dozarea permanganometrică a cationilor (I). O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a zincului și cadmiului după precipitarea ca $[MeA_2]_2(SCN)_2(A-py, o-fenantrolină)$ | 215 |
| I. VÎRF, V. MAKAI, Identificarea și dozarea cantitativă a microelementelor (cupru, zinc, cobalt) din unele ape minerale, prin metoda polarografică | 221 |
| I. VÎRF, V. MAKAI, Separarea cromatografică pe hîrtie a ionilor de nichel, cobalt, cupru, cadmiu și zinc, și determinarea lor cantitativă prin metoda polarografică | 225 |
| GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU, ELVIRA DUMBRAVĂ, Contribuții la studiul micro- și semimicroanalizei apelor minerale | 231 |
| GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU, ELVIRA DUMBRAVĂ, Contribuții la studiul micro- și semimicroanalizei vinurilor | 245 |
| G. VASILIU, O. MAIOR, stud. R. POP, Contribuții la chimia fenoxatiinei. (III). Sinteza unor N-fenoxatii-amino-acetamide N'disubstituite și a unor N-fenoxatii-amino-propionamide N'disubstituite | 265 |
| AL. ȘILBERG, Z. FRENKEL, L. CORMOȘ, Contribuții la studiul tiazolilor (IV). Asupra nitrării unor derivați 4-formil și 4-carboxilici ai 2-fenil-tiazolilor. Sintezele acidului 2-(p-nitrofenil)-4-tiazolcarboxilic | 273 |
| MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, Condensarea nitrobenzaldehydelor cu derivați ai acidului mandelic | 283 |
| M. LEONTE, MAGDA BESCHIA, ELVIRA PASCARU, MARIA STOICA, Studii în domeniul transpoziției Fries | 291 |
| N. ALMÁSI, FR. KACSÓ, L. SZABÓ, O. VÉGH, Obținerea eterilor vinilici din acetilenă și alcoolii în prezența hidroxidului de potasiu la presiune atmosferică (I). Obținerea eterului n-butilic din acetilenă și alcool n-butilic | 297 |
| V. ZOTA, MANON STOENESCU, D. OȚELEANU, ELENA CHILIBON, AL. MAVRODIN, Cercetări în clasa difenilsulfon-hidrazidelor. Compuși cu activitate contra bacilului Koch | 303 |
| E. VARGHA, I. BALÁZS, A. BALOG, Contribuții la chimia N-diacilamino-imidaților (III). Ftalimido-acetamidine | 311 |
| E. VARGHA, I. BALÁZS, E. HAMBURG, Contribuții la chimia N-diacilamino-imidaților (IV). Reacțiile ftalimido-acetimididaților cu amine primare bazice | 321 |
| A. CONTREA, I. EPURE, Cercetări asupra distribuției formelor de mangan și a raportului fier/mangan pe profilul unor soluri de la Geoagiu | 331 |
| SANDA IANCU, Efectele unor stimulatori asupra semințelor și plantelor rezultate din semințele stimulate | 341 |
| GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU, S. FREUND, Studiul corelațiilor dintre diferitele componente ale vinului și stabilirea unor indici oenologici valabili pentru aprecierea autenticității acestuia | 347 |
| CAMELIA GHIMICESCU, GH. GHIMICESCU, S. FREUND, Interpretarea și calcularea gradului în care pot fi operate diversele manipulări asupra unui vin | 359 |
| ADELA ȘTEFAN, Exosmoza fosfaților din semințe și a fosfatazei acide din rădăcinile de grâu în condițiile stimulării cu bromură de potasiu și glucoză | 369 |
| ȘT. SECĂREANU, Asupra unui indicator redox pentru recunoașterea succindehidrogenazei | 373 |
| L. M. BURUIANĂ, V. PAVLU, Aplicațiile metodei polarografice în studiul proteinelor | 377 |
| E. FELSZIEGHY, I. CHIRICUȚĂ, A. ÁBRAHÁM, C. PAPILIAN, Influența arsurilor asupra metabolismului aminoacizilor la șobolani (I). Organe interne și glande endocrine | 387 |

| | |
|--|-----|
| I. CHIRICUȚĂ, E. FELSZEGHY, V. KOVÁCS, C. PĂPILIAN, Influența arsurilor asupra metabolismului aminoacizilor la șobolani (II). Pielea | 391 |
| I. SZÁNTAI, Z. URAY, M. FĂRCĂȘANU, V. KOVÁCS, Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și a radiocromatografiei în cercetările de chimie biologică (I). Cercetarea complexă a metaboliților sulfurați din lichide biologice, după administrarea de metionină marcată cu S^{35} | 395 |
| I. SZÁNTAI, V. KOVÁCS, Z. URAY, M. FĂRCĂȘANU, Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și a radiocromatografiei în cercetări de chimie biologică (II). Modificările R_f -urilor aminoacizilor și aminelor sulfurate S^{35} , sub influența compușilor aminici inactivi, extrași din lichide biologice cu Amberlit I.R.120 | 399 |
| V. ABABI, D. APUSOAIIE, Distribuția geochimică a Mn, Cu și Co în unele cernoziomuri și soluri brune de pădure din Moldova | 407 |
| C. GURBAN, I. CRISTEA, Aspecte noi ale oxidării fosforilante a succinatului în mitocondriile din ficat de șobolan | 421 |
| V. ABABI, GH. MIHĂILĂ, Studiul sistemului acid acrilic-apă-solvent organic | 429 |
| I. RĂDOI, GH. FACSÇO, Rafinarea intensivă a cuprului cu catod vibrat. (I). Îmbunătățirea parametrilor de lucru prin vibrarea catodului | 443 |
| I. RĂDOI, I. JULEAN, GH. FACSÇO, Rafinarea intensivă a cuprului cu catod vibrat. (II). Coprecipitarea catodică a aurului la rafinarea electrolitică a cuprului | 451 |
| G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, L. JANKU, J. KOHÁN, ERIKA HAMBURG, Studiu asupra comportării cărbunelui din mina Vîrzari la extracție sub presiune cu solvenți | 457 |
| G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, H. SZÓCS, Contribuții la studiul fenomenelor care au loc la ozonizarea aerului și analiza aerului ozonizat | 465 |
| P. KRÖBL, I. WAGNER, Studiul chimic și fizic al cărbunilor din R.P.R. (I). Grupările funcționale cu oxigen | 473 |
| V. ALEXA, GH. WEISS, Distilarea uscată a puzderiilor de cîneșă. Încercări pentru obținerea unui cărbune activ | 481 |
| GH. WEISS, Contribuții la obținerea sorbitei prin reducerea electrolitică a glucozei (III) | 491 |

Rezumatele unor comunicări publicate în diferite reviste

| | |
|---|-----|
| Acad. R. RIPAN și N. CALU, Studiu polarografic asupra formării acidului silico-12 molibdenic | 501 |
| Acad. R. RIPAN și N. CALU, Studiu polarografic asupra formării acidului fosfo-12 molibdenic | 503 |
| L. KÉKEDY și CS. MUZSNAY, Contribuții la dezvoltarea conductometriei în curent continuu | 504 |
| S. OERIU, Biochimia proceselor de îmbătrînire. Rolul grupărilor -SH asupra mecanismului biochimic în procesele de îmbătrînire (sinteză) | 505 |
| M. D. MEZINCESCU, A. POPESCU-ȘTEFĂNESCU și C. BĂLAN, Metodă pentru studiul variațiilor contingente ale nevoii de azot | 506 |
| P. I. MUREȘANU, GH. CZEISLER, N. VÎLCEANU, GH. RĂCUȚIANU și C. PETRESCU, Contribuții la cunoașterea dinamicii humusului, a naturii și însușirilor componentelor lui, în diferite tipuri de sol din vestul țării | 507 |
| GH. ALEXA, A. CHIRIȚĂ, GH. CHIRIȚĂ, M. MANCIU, H. SCHIFTER și V. NĂNESCU, Asupra stabilității în timp a caracteristicilor chimice și fizico-mecanice a pieilor tăbăcite combinat formol-crom | 509 |
| GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ și A. CHIRIȚĂ, Influența acidității asupra stabilității legăturii formaldehidei cu colagenul | 510 |

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | |
|---|-----|
| Республиканская научная сессия химии преподавательского состава высшего образования. Клуж, 24—26 сентября 1962 г. (Акад. Р. РИПАН) | 13 |
| Из сообщений, сделанных в рамках научной сессии химии преподавательского состава высшего образования. Клуж, 24—26 сентября 1962г. | |
| И. КЭДАРИУ, Е. ШЁНБЕРГЕР, Кинетика реакции метана с оксью углерода в электрических разрядах | 19 |
| Д. НЕГОЮ, К. ВАСИЛЕСКУ, А. УЛАРИУ, Колориметрическое определение осмия с помощью о-дванизидина | 23 |
| Д. НЕГОЮ, К. ВАСИЛЕСКУ, В. ЛЕВИНЦА, Колориметрическое определение осмия с помощью п-анизидина | 27 |
| Д. НЕГОЮ, К. ВАСИЛЕСКУ, М. МАРИКА, А. Спектрофотометрическое изучение системы Cu^{2+} — хлоргидрат моноэтанолэтилендиамина. Б. Колориметрическое определение меди | 31 |
| Д. НЕГОЮ, М. НАСЯ, Спектрофотометрическое изучение реакции азотнокислого тория с хромотропом 2R. Спектрофотометрическое определение тория | 39 |
| Е. КИФУ, О поверхностной подвижности растворов поверхностноактивных веществ (II). Равновесие поверхностное давление — гидростатическое давление. 49 | 49 |
| И. КЕРТЕС-МУРЕШАН, Е. КАЧО, О механизме перехода латексов сополимера этилакрилат-акриловая кислота в гомогенный раствор (I). Переход латексов в раствор под влиянием EtOH | 57 |
| И. КЕРТЕС-МУРЕШАН, Е. КАЧО, О механизме перехода латексов сополимера этилакрилат-акриловая кислота в гомогенный раствор (II). Переход латексов в раствор под влиянием ацетона и диоксана | 69 |
| Акад. Р. РИПАН, В. ПЯГУ, Физико-химическое изучение парамоллибдата натрия | 79 |
| Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ, М. ТОМУШ, Изучение образования тетраосновных солей кремне-12 вольфрамовой кислоты и замещения металлургических ионов с помощью радионуклидов ^{24}Na , ^{42}K , ^{131}Cs и ^{110}Ag | 87 |
| Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ, М. ТОМУШ, Изучение разложения свинцо-12 вольфрамовой кислоты радиохроматографическим методом | 93 |
| Акад. Р. РИПАН, Г. МАРКУ, Рафинирование металлов с помощью метода зональной плавки (I). Рафинирование свинца от серебра. | 97 |
| Г. МАРКУ, ФЛ. ТОЛЯ, Отделение радиоактивного йода теллура с помощью радиохроматографического метода | 101 |
| Г. МАРКУ, Г. МУРГУ, Анализ растворов гидроксида натрия методом отражения излучений β | 107 |
| Акад. РИПАН, Ч. ВАРХЕН, Б. БЁМ, Новые кобальто (III) амминовые диметилглиоксиматы с орто- и пара-токсикамином | 113 |
| Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕН, Л. ШИМОН, Новые изомеры положения у кобальтовых диметилглиоксиматов (II). | 123 |

| | |
|---|-----|
| Акад. Р. РИПАН, К. СТАНИСАВ, Поведение металлических полифосфатов по отношению к ионообменникам (I). Дозировка железа с помощью катионитов в присутствии меди, кобальта и никеля . . . | 131 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, Г. ШМИДТ, Изучение комплексных соединений с дифениловыми дериватами (VIII). Спектрофотометрические исследования некоторых комплексных соединений с о,о' — м' м, — и п, п' динитродифенилом . . . | 139 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, Р. МИКУ-СЕМЕНЮК, Изучение комплексных соединений с дифениловыми дериватами-(VI). Металлические тиоцианаты с бензидином . . . | 151 |
| К. Г. МАКАРОВИЧ, В. БОТА, Исследование сульфамидов (XVIII). Изучение скорости гидролиза о-, м-, п-аминобензгидразидов . . . | 163 |
| К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Кажущееся (условное) произведение растворимости . . . | 179 |
| Г. ПОПА, В. КРОЙТОРУ, Д. КОСТАКЕ, Колориметрическое определение Pd (II) в присутствии Pt (I) и Hg(II) . . . | 195 |
| Л. КЕКЕДИ, Г. БАЛОГ, Фотоколориметрическое определение тория при помощи галена . . . | 199 |
| Л. КЕКЕДИ, Г. БАЛОГ, Галениновый металлохромический индикатор для комплексометрического определения тория . . . | 205 |
| Л. КЕКЕДИ, Г. БАЛОГ, Фотоколориметрическое определение циркония при помощи галена . . . | 207 |
| К. ЛИТЯНУ, И. РОШТАШ, Новый метод косвенной перманганометрической дозировки цинка и кадмия после осаждения в виде [Me py ₂] (SCN) ₂ и [Me (o-fen) ₂] (SCN) ₂ . . . | 215 |
| Л. В ЫРФ, В. МАКАИ, Идентификация и количественная дозировка микроэлементов (медь, цинккобальт) в некоторых минеральных водах, при помощи полярографического метода . . . | 221 |
| Л. В ЫРФ, В. МАКАИ, Бумажно-хроматографическое отделение ионов Ni ²⁺ Co ²⁺ , Cu ²⁺ Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , и их количественное определение полярографическим методом . . . | 225 |
| Г. ГИМИЧЕСКУ, К. ГИМИЧЕСКУ, Е. ДУМБРАВЭ, К исследованию микро- и полумикроанализа минеральных вод . . . | 231 |
| Г. ГИМИЧЕСКУ, К. ГИМИЧЕСКУ, Е. ДУМБРАВЭ, К исследованию микро- и полумикроанализа виннов (I) . . . | 245 |
| Г. ВАСИЛИУ, О. МАЙОР, Р. ПОП, К химии фенокстина (III). Синтез некоторых N' двузамещенных N-фенокстинаминоацетимидов и некоторых N' двузамещенных N-фенокстинаминопропионамидов . . . | 265 |
| А.Л. ЗИЛБЕРГ, З. ФРЕНКЕЛ, Л. КОРМОШ, К изучению тиазолов (IV). Относительно нитрации некоторых 4-формил и 4-карбонильных производных 2-фенилтиазолов. Синтезы 2-(нитрофенил)-4-тиазол карбокселовой кислоты . . . | 273 |
| М. ЙОНЕСКУ, К. МАКАИ, Конденсация нитробензальдегидов с производными мандальной кислоты . . . | 283 |
| М. ЛЕОНТЕ, М. БЕСКИА, Е. ПАСКАРУ, М. СТОЙКА, Исследования в области транспозиции Фриза . . . | 291 |
| И. АЛМАШИ, ФР. КАЧО, Л. САБО, О. ВЕГ, Получение виниловых эфиров из ацетилен и спиртов в присутствии гидроокиси калия при атмосферном давлении (I). Получение и бутилвинилового эфира из ацетилен и н-бутилового спирта . . . | 297 |
| В. ЗОТА, М. СТОЕНЕСКУ, Д. ОЦЕЛЯНУ, Е. КИЛИБОН, А.Л. МАВРОДИН, Исследования в классе дифенилсульфонгидразидов — соединений, проявляющих активность против бактерии Коха . . . | 303 |
| Е. ВАРГА, Н. БАЛАЖ, А. БАЛОГ, К химии N-дициламиноимидатов (III). Фталимидоацетамидины . . . | 311 |
| Е. ВАРГА, И. БАЛАЖ, Е. ГАМБУРГ, К химии N-дициламиноимидатов (IV). Реакции фталимидоацетамидатов с основными первичными аминами . . . | 321 |

| | |
|---|-----|
| А. КОНТРЯ, И. ЕПУРЕ, Исследование распределения форм марганца и отношения железо-марганец в профиле почв около местности Джоаджу | 331 |
| С. ЯНКУ, Действие некоторых стимуляторов на семена и растения, полученные из стимулированных семян | 341 |
| Г. ГИМИЧЕСКУ, К. ГИМИЧЕСКУ, С. ФРОЙНД, Изучение взаимоотношений между различными компонентами вина и установление энологических показателей, действительных для оценки его подлинности | 347 |
| К. ГИМИЧЕСКУ, Г. ГИМИЧЕСКУ, С. ФРОЙНД, Интерпретация и вычисление степени в которой могут производиться различные манипулирования над вином | 359 |
| А. ШТЕФАН, Экссоз фосфатов из семян и кислотной фосфатазы корней пшеницы в условиях стимулирования бромистым калием и глюкозой | 369 |
| ШТ. СЕКЭРЯНУ, О редоксном индикаторе для познания янтарной дегидрогеназы | 373 |
| Л. М. БУРУЯНЭ, В. ПАВЛУ, Применения полярографического метода в исследовании протеннов | 377 |
| Е. ФЕЛСЕГИ, И. КИРИКУЦЭ, А. АБРАХАМ, К. ПАПИЛЯН, Влияние ожогов на обмен аминокислот у крыс (I). Внутренние органы и железы внутренней секреции | 387 |
| И. КИРИКУЦЭ, Е. ФЕЛСЕГИ, В. КОВАЧ, К. ПАПИЛЯН, Влияние ожогов на обмен аминокислот у крыс (II). Кожа | 391 |
| И. САНТАИ, З. УРАИ, М. ФЭРКЭШАНУ, В. КОВАЧ, Использование ионообменных смол и радиохроматографии в исследованиях по биохимии (I). Исследование серосодержащих метаболитов в биологических жидкостях после введения метионина S^{35} | 395 |
| И. САНТАИ, В. КОВАЧ, З. УРАИ, М. ФЭРКЭШАНУ, Использование ионообменных смол и радиохроматографии в исследованиях по биохимии (II). Изменения Rf серосодержащих S^{35} аминокислот и амидов под действием аминокислотных неактивных соединений, выделенных из биологических жидкостей на Amberlit IR-120 | 399 |
| В. АБАБИ, Д. АФУСОАЙЕ, Геохимическое распределение Mn, Cu, Co в некоторых чернозёмах и серых лесных почвах Молдовы (РНР) | 407 |
| К. ГУРБАН , Е. КРИСТЯ, Новые виды фосфорилирующего окисления сукцината в митохондриях из крысиной печени | 421 |
| В. АБАБИ, Г. МИХЭИЛЭ, Изучение системы акриловая кислота-вода-органический растворитель | 429 |
| И. РЭДОЙ, Г. ФАЧКО, Интенсивное рафинирование меди с вибрированным катодом (I). Улучшение рабочих параметров путем вибрирования катода | 443 |
| И. РЭДОЙ, И. ЖУЛЯН, Г. ФАЧКО, Интенсивное рафинирование меди с вибрированным катодом (II). Катодическое соосаждение золота при электрическом рафинировании меди | 451 |
| Г. Й. КУЛЧАР, Й. ВОДНАР, Л. ЯНКУ, Ж. КОХАН, Е. ГАМБУРГ, Исследование поведения углей из шахты Вырзарь при экстракции под давлением с растворителями | 457 |
| Г. Й. КУЛЧАР, И. ВОДНАР, Х. СЕЧ, К исследованию явлений, имеющих место при озонировании воздуха и анализе озонированного воздуха | 465 |
| П. КРЭБЛ, И. ВАГНЕР, Физическое и химическое исследование над углями РНР(I). Функциональные группы кислорода | 473 |
| В. АЛЕКСА , Г. ВАЙС, Сухая перегонка конопляных костр. Попытки ввиду получения активного угля | 481 |
| Г. ВАЙС, Вклад в получение сорбита с помощью электролитического восстановления глюкозы | 491 |

Резюме некоторых сообщений, напечатанных в различных журналах

| | |
|---|-----|
| Акад. Р. РИПАН, Н. КАЛУ, Полярнографическое исследование образования кремне —12 молибденовой кислоты | 501 |
| Акад. Р. РИПАН, Н. КАЛУ, Полярнографическое исследование образования фосфорно —12 молибденовой кислоты | 503 |
| Л. КЕКЕДИ, Ч. МУЖНАИ, Данные о кондуктометрии при постоянном токе | 504 |
| С. ОЕРЮ, Биохимия процессов старения. Влияние —SH группировок на биохимический механизм в процессах старения (Синтез) | 505 |
| М. Д. МЕЗИНЧЕСКУ, А. ПОПЕСКУ-ШТЕФЭНЕСКУ, К. БЭЛАН, Метод исследования контингентных изменений азотопотребности | 506 |
| П. Л. МУРЕШАНУ, Г. ЦЕЙСЛЕР, Н. ВЫЛЧАНУ, Г. РЫКУЦЯНУ, Т. ПЕТРЕСКУ, К познанию динамики гумуса, природы и свойств его компонентов в почвах различного рода запада страны | 507 |
| Г. АЛЕКСА, Г. КИРИЦЭ, А. КИРИЦЭ, М. МАНЧУ, Х. ШИФТЕР, В. НЭНЕСКУ, Об устойчивости во времени химических и физико-химических свойств комбинированно дублённых кож при помощи формола и хрома | 509 |
| Г. АЛЕКСА, Г. КИРИЦЭ, А. КИРИЦЭ, Влияние кислотности на устойчивость соединения формальдегида с коллагеном | 510 |

SOMMAIRE — SUMMARY — INHALT

| | |
|--|-----|
| Session scientifique de chimie pour la R.P.R. des cadres de l'enseignement supérieur. Cluj, 24—26 sept. 1962 (Acad. R. RIPAN) | 13 |
| Communications présentées à la Session scientifique de chimie des cadres de l'enseignement supérieur. Cluj, 24—26 sept. 1962. | |
| I. CADARIU, E. SCHÖNBERGER, Cinétique de la réaction entre méthane et oxyde de carbone dans les décharges électriques | 19 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, A. ULARIU, Détermination colorimétrique de l'os- mium par l'o-dianisidine | 23 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, V. LEVINȚA, Détermination colorimétrique de l'osmium par la para-anisidine | 27 |
| D. NEGOIU, C. VASILESCU, M. MARICA, A. Étude spectrophotométrique du système Cu^{2+} — chlorhydrate de monoéthanoléthylènediamine. B. Détermi- nation colorimétrique du cuivre | 31 |
| D. NEGOIU, M. NASEA, Étude spectrophotométrique de la réaction entre l'azotate de thorium et le chromotrope 2R. Détermination spectrophotométrique du thorium | 39 |
| E. CHIFU, La mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (II). L'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique | 49 |
| I. KERTÉSZ—MUREȘAN, E. KACSO, Le passage des latex de copolymère acrylate d'éthyle-acide acrylique en solution homogène (I). Passage des latex en solu- tion sous l'influence d'EtOH | 57 |
| I. KERTÉSZ—MUREȘAN, E. KACSO, Le passage des latex de copolymère acry- late d'éthyle-acide acrylique en solution homogène (II). Passage des latex en solution sous l'influence de l'acétone et du dioxane | 69 |
| Acad. R. RIPAN, V. NEAGU, Étude physico-chimique du paramolybdate de sodium | 79 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, M. TOMUS, Recherches sur la formation des sels tétrabasiques de l'acide silico-12-wolframique et sur l'échange des ions métalliques à l'aide des radioisotopes du ^{23}Na , ^{42}K , ^{137}Cs et ^{110}Ag | 87 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, M. TOMUS, Étude de la décomposition de l'acide silico-12-wolframique par la méthode radiochromatographique | 93 |
| Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, Raffinage des métaux par la méthode de fusion zonaire (I). Raffinage du plomb d'argent | 97 |
| GH. MARCU, FL. TOIEA, Séparation de l'iode radioactif du tellure par la méthode radiochromatographique | 101 |
| GH. MARCU, GH. MURGU, Analyse des solutions d'hydroxyde de sodium par la méthode de réflexion des radiations β | 107 |
| Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, B. BÖHM, Nouveaux diméthylglyoximates cobalt-(III)-aminiques avec ortho- et para-éthoxy-aniline | 113 |
| Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, L. SIMON, Nouveaux isomères de position chez les diméthylglyoximates cobaltiques (II) | 123 |
| Acad. R. RIPAN, C. STANISĂV, Comportement des polyphosphates métalliques envers les échangeurs d'ions (I). Dosage du fer en présence de cuivre, cobalt et nickel à l'aide des cationites | 131 |
| C. GH. MACAROVICI, G. SCHMIDT, Étude des combinaisons complexes avec des dérivés diphényles (VIII). Étude spectrophotométrique de certaines combi- naisons complexes avec o,o'-, m,m'- et p,p'-diaminodiphényle | 139 |
| C. GH. MACAROVICI, R. MICU—SEMENIUC, Étude des combinaisons complexes à dérivés diphényles (VII). Thiocyanates métalliques à benzidine | 151 |

| | |
|--|-----|
| C. GH. MACAROVICI, V. BOTA, Étude des sulfamides (XVIII). Étude de la vitesse d'hydrolyse des o-, m-, p-aminobenzénhydrazides | 163 |
| C. LITEANU, I. CRIȘAN, Le produit apparent (conditionnel) de solubilité | 179 |
| GR. POPA, V. CROITORU, D. COSTACHE, Détermination colorimétrique de Pd(II) en présence de Pt(IV) et Hg(II) | 195 |
| L. KÉKEDY, G. BALOGH, Photometric determination of thorium with galleine | 199 |
| L. KÉKEDY, G. BALOGH, Galleine, a new metallochromic indicator for the complexometric determination of thorium | 205 |
| L. KÉKEDY, G. BALOGH, Photometric determination of zirconium with galleine | 207 |
| C. LITEANU, I. ROSTÁS, Nouvelle méthode pour le dosage permanganométrique indirect du zinc et du cadmium après précipitation par [Mepy ₂](SCN) ₂ et [Me(o-fen) ₂](SCN) | 215 |
| L. VÍRE, V. MAKAI, Identification et dosage quantitatif des microéléments (cuivre, zinc, cobalt) d'eaux minérales par la méthode polarographique | 221 |
| L. VÍRE, V. MAKAI, La séparation chromatographique sur papier des ions de Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ et Zn ²⁺ et leur détermination quantitative par la méthode polarographique | 225 |
| GH. GHIMICESCU, C. GHIMICESCU, E. DUMBRAVĂ, Contribution à l'étude de la micro et semi-microanalyse des eaux minérales (I) | 231 |
| GH. GHIMICESCU, C. GHIMICESCU, E. DUMBRAVĂ, Contributions à l'étude de la micro et de la semi-microanalyse des vins (I) | 245 |
| G. VASILIU, O. MAIOR, R. POP, Contributions à la chimie de la phénoxathiine (III). Synthèse de N-phénoxathiine-amino-acétamides N'disubstitués et de N-phénoxathiine-aminopropionamides N'disubstitués | 265 |
| AL. SILBERG, Z. FRENKEL, I. CORMOȘ, Contributions à l'étude des thiazols (IV). Sur la nitration de certains dérivés formil-4 et carboxilique-4 des 2-phénylthiazols. Les synthèses de l'acide 2-(p-nitrophenil)-4-thiazol carboxilique | 273 |
| M. IONESCU, C. MAKKAY, La condensation des nitrobenzaldéhydes avec des dérivés de l'acide mandélique | 283 |
| M. LEONTE, M. BESCHIA, E. PASCARU, M. STOICA, Études sur la transposition Fries | 291 |
| N. ALMASI, FR. KACSÓ, I. SZABÓ, O. VEGH, L'obtention des éthers vinyliques à partir d'acétylène et d'alcools en présence de l'hydroxyde de potassium, à la pression atmosphérique (I). Obtention de l'éther n-butyl-vinylique à partir d'acétylène et d'alcool n-butylique | 297 |
| V. ZOTA, M. STOENESCU, D. O'FLEANU, E. CHILIBON, AL. MAVRODIN, Recherches dans la classe des diphenylsulfonhydrazides, composés actifs contre le bacille de Koch | 303 |
| E. VARGHA, I. BALÁZS, A. BALOG, Contributions à la chimie des N-diacyl-amino-imidates (III). Phtalimido-acétamides | 311 |
| E. VARGHA, I. BALÁZS, E. HAMBURG, Contributions à la chimie des N-diacyl-amino-imidates (IV). Réactions des phtalimido-acétimides avec des amines primaires basiques | 321 |
| A. CONTREA, I. EPURE, Recherches sur la distribution des formes de manganèse et le rapport fer-manganèse sur le profil de certains sols de Geoagiu | 331 |
| S. IANCU, Les effets de quelques substances stimulantes sur les semences et sur les plantes résultant des semences stimulées | 341 |
| GH. GHIMICESCU, C. GHIMICESCU, S. FREUND, Étude des corrélations entre les différents composants du vin et fixation d'indices oenologiques valables pour en apprécier l'authenticité | 347 |
| C. GHIMICESCU, GH. GHIMICESCU, S. FREUND, Interprétation et calcul du degré par lequel les différentes manipulations peuvent être effectuées sur un vin | 359 |
| A. ȘTEFAN, L'exosmose des phosphates des semences et de la phosphatase acide des racines de blé dans les conditions de stimulation par bromure de potassium et glucose | 369 |
| ȘT. SECĂREANU, Sur un indicateur d'oxydo-réduction pour décéler la déshydrogénase succinique | 373 |
| I. M. BURUIANĂ, V. PAVLU, Applications de la méthode polarographique à l'étude des protéines | 377 |

| | |
|--|-----|
| E. FELSZEZGHY, I. CHIRICUTA, A. ABRAHAM, C. PAPILIAN, L'influence des brûlures sur le métabolisme des aminoacides chez les rats (I) | 387 |
| I. CHIRICUTA, E. FELSZEZGHY, V. KOVÁCS, C. PAPILIAN, Influence des brûlures sur le métabolisme des aminoacides chez les rats (II) | 391 |
| I. SZÁNTAI, Z. URAY, M. FÁRCÁSANU, V. KOVÁCS, L'utilisation des résines échangeuses d'ions et de la radiochromatographie dans les recherches de chimie biologique (I). Étude complexe des métabolites sulfurés des liquides biologiques, après administration de méthionine marquée S ³⁵ | 395 |
| I. SZÁNTAI, V. KOVÁCS, Z. URAY, M. FÁRCÁSANU, L'utilisation des résines échangeuses d'ions et de la radiochromatographie dans les recherches de chimie biologique (II). Les modifications des Rf des aminoacides et des amines sulfurées S ³⁵ sous l'influence des composés aminiques inactifs extraits de liquides biologiques avec l'Amberlite LR.120 | 399 |
| V. ABABI, D. AFUSOAJE, Distribution géochimique du Mn, Cu et Co dans plusieurs tchernozioms et sols bruns de forêt de la Moldavie (R.P.R.) | 407 |
| C. GURBAN , E. CRISTEA, Aspects nouveaux de l'oxydation phosphorylante du succinate dans les mitochondries du foie de rat | 421 |
| V. ABABI, GH. MIHAILĂ, Étude du système acide acrylique—eau—solvant organique | 429 |
| I. RADOI, GH. FACSKO, Intensive Kupferraffination mit Vibrierender Kathode (I). Verbesserung der Arbeitsparametern durch Vibrieren der Kathode | 443 |
| I. RADOI, I. JULEAN, GH. FACSKO, Intensive Kupferraffination mit Vibrierender Kathode (II). Kathodisches Kopräzipitieren von Gold bei elektrolytischer Kupferraffinierung | 451 |
| G. J. KULCSÁR, J. VODNÁR, L. JANKU, I. KOHÁN, E. HAMBURG, Étude du comportement du charbon de la mine de Virzari à l'extraction sous pression avec des solvants | 457 |
| G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, H. SZÖCS, Contribution à l'étude des phénomènes qui ont lieu lors de l'ozonisation de l'air et analyse de l'air ozonisé | 465 |
| P. KRÖBL, I. WAGNER, Étude chimique et physique des charbons de Roumanie (I). Les groupements fonctionnels d'oxygène | 473 |
| V. ALEXA , GH. WEISS, La distillation sèche des chènevottes de teillage du chanvre. Essais pour obtenir un charbon actif | 481 |
| GH. WEISS, Contribution à l'obtention de la sorbite par réduction électrolytique du glucose | 491 |

Résumés des communications publiées dans différentes revues

| | |
|--|-----|
| Acad. R. RIPAN, N. CALU, Étude polarographique sur la formation de l'acide silico-12-molybdénique | 501 |
| Acad. R. RIPAN, N. CALU, Étude polarographique sur la formation de l'acide phospho-12-molybdénique | 503 |
| I. KÉKEDY, CS. MUZSNAY, Contribution au développement de la conductométrie en courant continu | 504 |
| S. OERIU, Biochimie des processus de vieillissement. Rôle des groupements —SH sur le mécanisme biochimique dans les processus de vieillissement. — Synthèse — | 505 |
| M. D. MEZINCESCU, A. POPESCU—ȘTEFĂNESCU, C. BĂLAN, Méthode pour l'étude des variations contingentes du besoin d'azote | 506 |
| P. L. MIREFĂSANU, G. CZEISLER, N. VILCEANU, GH. RĂCUTIANU, C. PETRESCU, Contribution à la connaissance de la dynamique de l'humus, de la nature et des propriétés de ses composants, dans différents types de sol de l'ouest du pays | 507 |
| GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ, A. CHIRIȚĂ, M. MANCIU, H. SCHIFTER, V. NĂNESCU, Sur la stabilité dans le temps des caractéristiques chimiques et physico-chimiques des peaux tannées avec la combinaison formol-chrome | 509 |
| GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ, A. CHIRIȚĂ, Influence de l'acidité sur la stabilité de la combinaison du formaldéhyde avec le collagène | 510 |

SESIUNEA ȘTIINȚIFICĂ DE CHIMIE PE ȚARĂ A CADRELOR DIDACTICE DIN ÎNVĂȚĂMÎNTUL SUPERIOR

Cluj, 24-26 septembrie 1967

Din inițiativa Ministerului Învățămîntului, la Universitatea „Babeș—Bolyai” din Cluj s-a organizat prima Sesiune de chimie pe țară a cadrelor didactice din învățămîntul superior. Această inițiativă a fost primită cu entuziasm de specialiștii chimiști; încă de la primele sesizări ale comitetului de organizare de la Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj s-au primit cererile de înscriere, iar lucrările anunțate de autori au fost trimise la timp și în formă definitivă.

Analizînd lucrările trimise și apreciînd valoarea lor, comitetul de organizare a constatat necesitatea repartizării lor în șase secții, după specialități: chimie anorganică, chimie analitică, chimie organică, chimie fizică, biochimie și tehnologie.

La lucrările sesiunii au luat parte 316 participanți, dintre care 207 asistenți, preparatori și șefi de laborator, 35 șefi de lucrări, 29 conferențieri și 45 profesori. Seriozitatea cu care a fost considerată sesiunea s-a afirmat și prin participarea tuturor celor înscriși, în afară de unele personalități aflate în misiuni în străinătate.

La deschiderea festivă s-au susținut cîteva referate cu caracter general, iar în cele șase secții s-au prezentat 181 lucrări originale:

- 25 în secția de chimie fizică
- 30 în secția de chimie anorganică
- 35 în secția de chimie analitică
- 37 în secția de chimie organică
- 31 în secția de chimie tehnologică
- 23 în secția de biochimie

care se încadrau în cîteva capitole mari, astfel:

În secția de chimie anorganică, lucrările din domeniul combinațiilor complexe cu studii teoretice asupra stabilității în soluție și în stare solidă asupra structurii și a sintezelor cît și a aplicațiilor practice, au fost cele mai numeroase. Se remarcă utilizarea celor mai moderne metode fizico-chimice în rezolvarea unor astfel de studii. Un alt domeniu l-au constituit studiile privitoare la obținerea metalelor rare din resurse indigene și obținerea unor elemente în stare extrapură.

În secția de chimie analitică de asemenea s-au comunicat studii teoretice privitoare la punctul de echivalență, la grupări funcționale caracteristice etc. S-a prezentat lucrarea privind sistematica analizei calitative, dozarea diferiților ioni și analiza produșilor de importanță practică, ca unele materii prime, insecticide, medicamente etc. La rezolvarea în ansamblu a problemelor amintite, alături de metodele chimice curente, s-au utilizat metodele fizi-co-chimice moderne, pînă la metodele radiochimice.

Comunicările prezentate la secția de chimie fizică au avut în genere un bun nivel teoretic și s-au referit la domenii variate; un loc de frunte l-a ocupat capitolul modern și actual al cineticii chimice. Cu această ocazie s-au purtat discuții la care au luat parte și numeroase cadre tinere.

În cadrul secției de chimie organică, lucrările prezentate se pot grupa în câteva categorii:

a) Lucrări de cercetare fundamentală menite să contribuie la stabilirea structurii substanțelor organice izolate atît din produși naturali (provitamine, hormoni etc.), cît și cele rezultate prin sinteză organică.

b) Lucrări de cinetică chimică organică și

c) Lucrări teoretice legate de sinteza substanțelor fiziologice active, coloranți, intermediari pentru fabricarea maselor plastice etc.

În secția de chimie tehnologică lucrările se pot grupa în următoarele domenii:

a) Chimia macromoleculară cu implicații în mecanismul proceselor de polimerizare, policondensare și oxidare.

b) Cataliza heterogenă cu aplicații la petrochimie și la prelucrarea țiteiului.

c) Chimia silicaților cu aplicații la echilibrele termice și la structuri.

d) Valorificarea complexă a unor materii prime naturale și industriale (cărboni), deșeuri industriale (alimentare, gaze reziduale din industria anorganică).

e) Studii privind bazele teoretice ale unor procese industriale: fluidizare, fracționare și vaporizare, extracție cu solvenți selectivi și echilibre în soluții, procesul de tăbăcire combinată, procesul de rafinare electroli-tică a cuprului.

În cele mai multe lucrări s-a pus accentul în mod deosebit pe cercetarea fundamentală legată strîns de perspectivele de aplicare tehnică și perfecționare tehnică.

Lucrările comunicate în secția de biochimie au reprezentat o contribuție la problemele majore ale agriculturii socialiste și ale medicinei preventive și curative. Menționăm astfel lucrările cu privire la biochimia solului, la rolul unor anumiți componenți în fertilitatea acestuia, acțiunea stimulatorilor asupra recoltelor etc. În domeniul medicinei se menționează lucrările cu privire la biochimia proceselor de îmbătrînire, de potențare a activității unor substanțe utilizate în combaterea bolilor la animale, precum și cele privind biochimia arsurilor. Unele din lucrări au aplicare imediată, altele sînt cercetări fundamentale cu aplicare practică în timp.

În cadrul ședințelor de comunicare s-a efectuat un larg schimb de experiență între diferitele colective din țară, totodată și între chimiștii din însu-

tituțiile de învățământ superior și specialiștii din industrie prezenți la ședințe. În general s-a constatat că nivelul lucrărilor prezentate în cadrul tuturor secțiilor corespunde etapei actuale de dezvoltare a științei, atât în ceea ce privește fundamentarea teoretică cât și mijloacele experimentale folosite. Informarea bibliografică a tuturor comunicărilor a fost cuprinzătoare. Lucrările au fost prezentate foarte îngrijit și însoțite de material demonstrativ adecvat, mai ales planșe și scheme. Cea mai mare parte a comunicărilor au fost lucrări de colaborare între profesori și cadre tinere, asistenți, preparatori etc. Participarea tinerilor la discuții a fost cu totul satisfăcătoare. Discuțiile au oferit sugestii pentru noi cercetări, pentru noi aspecte ale studiilor, pentru completarea și eventual extinderea lor.

Sesiunea pe țară a chimiștilor din învățământul superior ținută la Cluj s-a apreciat ca o manifestație științifică de înalt nivel teoretic și faptic, cu multe rezultate axate în diferitele domenii ale industriei. Este prima încercare a unei astfel de manifestări în domeniul chimiei și nivelul la care s-a prezentat, alături de numărul mare de participanți și comunicări prezentate, ne permite să considerăm că dezvoltarea chimiei în țara noastră urmărește întru totul directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Român.

Acad. prof. RALUCA RIPAN



DIN COMUNICĂRILE
PREZENTATE LA SESIUNEA ȘTIINȚIFICĂ
DE CHIMIE A CADRELOR DIDACTICE
DIN ÎNVĂȚĂMÎNTUL SUPERIOR

CLUJ, 24-26 SEPTEMBRIE 1962

CINETICA REACȚIEI DINTRE METAN ȘI OXID DE CARBON ÎN DESCĂRCĂRI ELECTRICE

de

I. CĂDĂRIU și E. SCHÖNBERGER

Într-o altă notă s-a arătat [1] că în amestecul de metan și oxid de carbon în descărcări electrice au loc reacții chimice în urma cărora se formează printre altele și aldehydă acetică. Urmărind modul cum variază presiunea în vasul de reacție, s-a stabilit că ordinul depinde de presiunea inițială totală și presiunile parțiale ale reacțanților și de tensiunea aplicată. În funcție de parametrii de mai sus ordinul de reacție variază între unu și doi.

În lucrarea de față se încearcă să se dea un mecanism în concordanță cu ordinul de reacție stabilit.

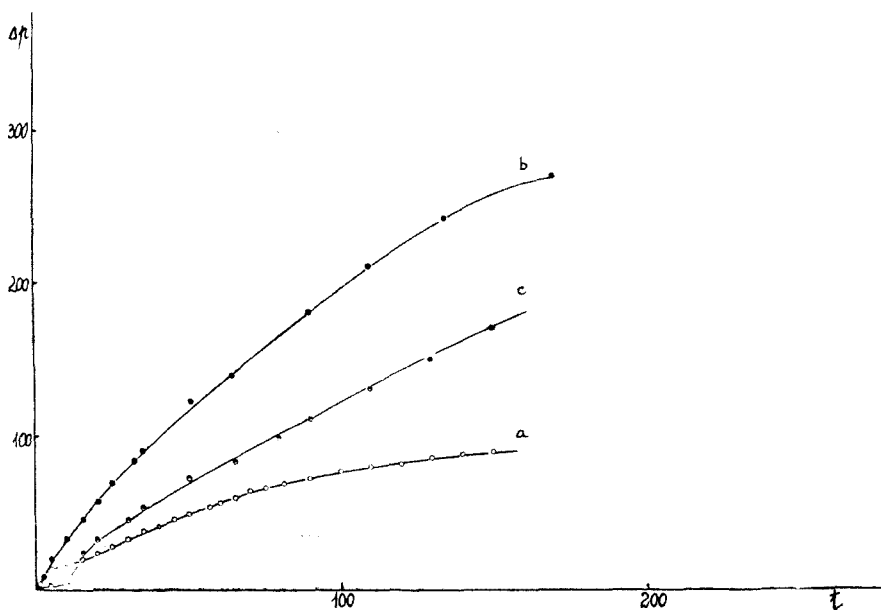


Fig. 1.

Încercările s-au efectuat într-un reactor de sticlă cu armături din foiță de aluminiu. Desfășurarea procesului am urmărit-o prin observarea presiunii. Se înregistrează curbe cinetice caracteristice (a) prezentînd cîte un punct de inflexiune pe porțiunea inițială, care dispare la adăugarea asbestului sodat (b).

Punctul de inflexiune nu se datorește modificărilor de presiune ca urmare la schimbarea temperaturii. Prin efectuarea corecțiilor de temperatură punctul de inflexiune se menține la aceeași valoare a abscisei.

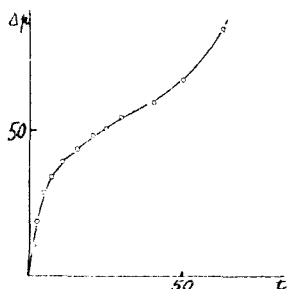


Fig. 2.

Apariția punctului de inflexiune ne indică cu siguranță existența unei perioade de inducție, caracteristică reacțiilor consecutive și de lanț. În prezența ascaritului cînd perioada de inducție dispare, compușii care inițiază și duc mai departe lanțul de reacții dispar de asemenea din sistem și procesul se reduce în esență la reacțiile de desfacere a metanului și dismutația oxidului de carbon.

Totuși contracția de volum în prezența ascaritului este superioară conținutului de CO, adică pe lângă reacțiile primare amintite mai are loc și unirea celor două gaze.

Dacă reprezentăm grafic diferența depresiunilor înregistrate în prezența și lipsa ascaritului, obținem de asemenea o curbă cinetică, care ne indică în orice moment mersul reacțiilor secundare. Acestea sînt: combinarea suboxidului de carbon cu produșii de cracare electrică a metanului, autocondensarea suboxidului de carbon și altele. Făcînd o reprezentare în coordonate dublu logaritmice a tangențelor trasate la curbele de mai sus, în funcție de presiunea parțială a oxidului de carbon, obținem o linie dreaptă cu panta apropiată de unu, ceea ce corespunde unei reacții de ordinul unu.

În condițiile descărcărilor electrice în amestecul celor două gaze se formează radicali liberi și reacția în continuare se desfășoară printr-un mecanism de lanț. Inițiatorii lanțurilor pot fi, fie radicalii CH_3 care se formează prin disocierea metanului la 4,1 eV, fie moleculele excitate ale oxidului de carbon la 6,000 eV. În această presupunere se pot elabora unele scheme de reacție dintre care redăm unele. În toate cazurile pentru calculul vitezelor de reacție s-a aplicat metoda stărilor staționare.

- I. 1. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^*$
2. $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
3. $\text{CH}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$
4. $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
5. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
6. $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$

Se consideră că reacțiile sînt totale de la stînga la dreapta iar concentrația electronilor care participă la etapa inițială este n_e . Calculul vitezei de reacție s-a făcut pentru două cazuri limită.

- a. $[\text{CO}] \gg [\text{CH}_4]$ și $[\text{CH}_3\text{CO}] \sim [\text{CH}_3]$
- b. $[\text{CO}] \ll [\text{CH}_4]$

Aplicînd metoda stărilor staționare și făcînd aproximațiile care derivă din ipotezele de mai sus, obținem pentru vitezele de formare ale aldehidei acetice următoarele expresii :

$$a. \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1 n_c [\text{CH}_4]$$

unde k_1 depinde de tensiunea aplicată, și

$$b. \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \left(\frac{k_1 n_c}{k_5} \right)^{1/2} k_3 [\text{CO}] [\text{CH}_4]^{1/2}$$

- II.
1. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^*$
 2. $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
 3. $\text{CH}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$
 4. $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
 5. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
 6. $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$

Aplicînd aceeași metodă de calcul ca mai sus obținem pentru viteza de formare expresia

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{k_3}{2k_5} [\text{CO}]^2 \left\{ \left(1 + \frac{k_1 k_5 n_c [\text{CH}_4]}{k_1 + k_2 k_2^2 \text{CO}_2^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

- III.
1. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^*$
 2. $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
 3. $\text{CH}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$
 4. $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
 5. $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{k_1 n_c k_3 k_4 [\text{CO}] [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{CO}] + k_5 \frac{k_1 n_c [\text{CH}_4]}{k_4 + k_5 [\text{CH}_3]}}$$

La curenți slabi n_c este mic, deci fracția de la numitor este neglijabilă în raport cu primul termen, astfel că expresia se reduce la

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1 n_c k_4 [\text{CH}_4]$$

- IV.
1. $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^*$
 2. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^*$
 3. $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
 4. $\text{CO}^* + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$
 5. $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
 6. $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$

Din această schemă rezultă pentru viteza de reacție expresia

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = n_e^2 k_1 \frac{k_5}{k_6} \{k_1[\text{CO}]^2 - k_2[\text{CH}_4]\}$$

Spre deosebire de formulele anterioare, în ultima, viteza de reacție depinde de patratul intensității curentului în acord cu prevederile teoretice ale lui Burton [2].

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu și E. Schönberger, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, ser. Chimia, fasc. 1 [1962] pp. 47—52.
2. H. Wiener, M. Burton, „J. Amer. Chem. Soc.”, **75**, 5815 [1953].

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕТАНА С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

(Резюме)

Соединение обоих газов имеет место посредством сложной реакции, характеризованной индукционным периодом. Проведенные в присутствии натронасбеста определения подтверждают цепной характер изменения.

Установлены некоторые схемы реакции и соответствующие уравнения скорости, согласно экспериментально установленному порядку.

CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ENTRE MÉTHANE ET OXYDE DE CARBONE DANS LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES

(Résumé)

La combinaison des 2 gaz a lieu par une réaction complexe, cette combinaison étant caractérisée par une période d'induction. Les déterminations effectuées en présence d'asbeste traité à la soude atteste le caractère de chaîne de la transformation.

On a établi certains schémas de réaction ainsi que les équations de vitesse appropriée, en accord avec l'ordre expérimentalement établi.

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A OSMIULUI CU o-DIANIZIDINĂ

de

D. NEGOIU, C. VASILESCU și A. ULARIU

Pe linia cercetărilor noastre bazate pe reacțiile de culoare ale osmiului cu diferite substanțe organice [1], am folosit ca reactiv pentru dozarea colorimetrică a osmiului, orto-dianizidina.

Soluția de Os, preparată așa cum e indicat în una din lucrările anterioare, citată mai sus, în mediu acid se colorează, în prezența unei soluții alcoolice de o-dianizidină, în albastru violaceu.

Pentru stabilirea condițiilor determinării colorimetrice a Os cu acest reactiv, am urmărit dependența extincției în funcție de lungimea de undă a luminii absorbite și în funcție de pH, după ce în prealabil, am constatat — prin tatonări repetate — că pentru 1 ml soluție de Os (concentrație pentru care se obține o extincție destul de mare) e suficientă cantitatea de 10 ml soluție de o-dianizidină 0,5%.

Dependența extincției în funcție de lungimea de undă.

Determinările care ne dau variația extincției în funcție de lungimea de undă a luminii absorbite — curba de culoare — sînt redată în tabelul nr. 1 și în diagrama din fig. 1.

Tabelul nr. 1

| Variația extincției în funcție de λ | |
|---|-----------|
| λ în Å | Extincția |
| 4280 | 0,15 |
| 4360 | 0,17 |
| 4650 | 0,23 |
| 4960 | 0,26 |
| 5330 | 0,36 |
| 5740 | 0,45 |
| 6190 | 0,21 |
| 6650 | 0,16 |
| 7260 | 0,08 |

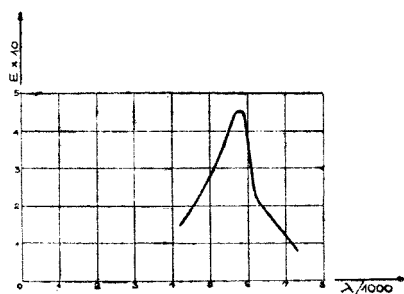


Fig. 1. Variația extincției în funcție de λ . Măsurătorile au fost făcute la un fotometru Pulfrich orizontal.

Din diagrama de mai sus, rezultă că extincția maximă are loc pe filtrul S_{57} a photometrului respectiv, corespunzând lungime de undă 5740 Å, dar citirile se fac foarte bine și pe filtrele S_{50} ($\lambda = 4960 \text{ Å}$) și S_{53} ($\lambda = 5330 \text{ Å}$), de aceea, în determinările noastre ulterioare, vom da măsurătorile pe toate cele trei filtre menționate.

Dependența extincției în funcție de pH.

Dependența extincției în funcție de pH e dată în tabelul nr. 2 și diagrama din fig. 2.

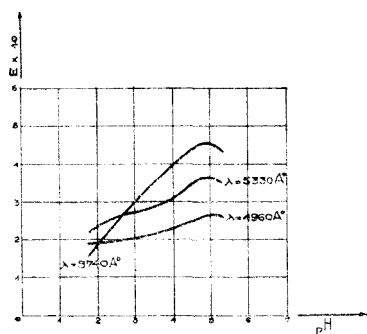


Fig. 2. Variația extincției în funcție de pH.

Tabelul nr. 2

Variația extincției în funcție de pH

| Nr. crt. | pH | Extincția | | |
|----------|------|-----------|--------|--------|
| | | 4960 Å | 5330 Å | 5740 Å |
| 1 | 5,2 | 0,26 | 0,345 | 0,43 |
| 2 | 4,76 | 0,26 | 0,36 | 0,45 |
| 3 | 4,25 | 0,24 | 0,33 | 0,115 |
| 4 | 3,92 | 0,22 | 0,29 | 0,38 |
| 5 | 2,5 | 0,20 | 0,245 | 0,25 |
| 6 | 1,8 | 0,19 | 0,22 | 0,15 |

Examinând datele din tabel și grafic, se constată că maximumul de absorbție a luminii are loc într-un domeniu de pH cuprins între 4—5. La un pH > 5,2 apare un precipitat, din care cauză scara de pH în care au fost efectuate măsurătorile a fost foarte limitată.

În consecință, am efectuat determinările noastre în domeniul de pH stabilit. Pentru aceasta, la soluția ce conține Os, am adăugat 0,25 ml soluție de HCl diluat (5 ml HCl concentrat aduși la un volum de 100 ml) și apoi 10 ml soluție alcoolică de o-dianizidină 0,5%.

Verificarea legii Lambert-Beer.

Pentru determinarea propriu zisă a osniului cu reactivul amintit, am efectuat măsurători, din care să reiasă dependența extincției în funcție de concentrația în Os.

Pentru aceasta, am luat cantități diferite de soluție de Os cu titrul $T_{Os} = 0,96 \gamma \text{ Os/ml}$, la care am adăugat 0,25 ml soluție de HCl diluat (preparat cum am arătat mai sus) și însfârșit 10 ml soluție alcoolică 1% de o-dianizidină. Amestecul s-a făcut într-un balon de 25 ml și s-a adus la semn cu apă.

Datele care arată variația extincției în funcție de concentrația în Os sînt trecute în tabelul nr. 3 și reprezentate în diagrama din fig. 3.

Tabelul nr. 3

| Verificarea legii Lambert-Beer. | | | | |
|---------------------------------|----------|-----------|--------|--------|
| Nr. crt. | Os μg | Extincția | | |
| | | 4960 Å | 5330 Å | 5740 Å |
| 1 | 0,0384 | 0,53 | 0,72 | 0,90 |
| 2 | 0,0192 | 0,265 | 0,36 | 0,45 |
| 3 | 0,0096 | 0,135 | 0,18 | 0,225 |
| 4 | 0,0038 | 0,05 | 0,075 | 0,09 |

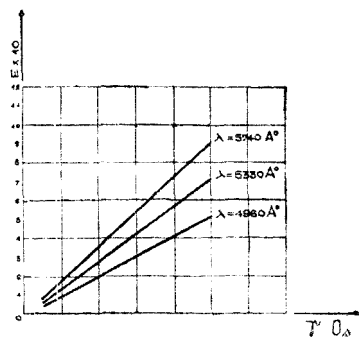


Fig. 3. Verificarea legii Lambert-Beer.

Concluzii.

Din tabel și grafic, se vede că legea Lambert-Beer e verificată între 0,004 și 0,04 γ Os, fapt care arată că metoda propusă de noi are o mare sensibilitate — 0,004 γ Os.

De remarcat e faptul că în domeniul stabilit de noi, extincția nu variază în timp, în timp ce pentru o concentrație în Os > 0,04 γ Os, colorația se stabilizează după circa 15 minute.

Mai menționăm că soluția de reactiv se utilizează după o zi de la prepararea ei și poate fi folosită maximum 5 zile, după care se degradează și se obțin rezultate eronate datorită unui proces de oxidare a o-dianizidinei.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

I. D. Negoiu și M. Grubeanu, „Anale Univ. «C. I. Parhon»”, seria științelor naturii, nr. 30.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ С ПОМОЩЬЮ o-ДИАНИЗИДИНА

(Резюме)

В приведенной работе предлагается метод колориметрического определения осмия с помощью нового цветного реактива осмия o-дianизидина. Дозировка делается в кислой среде, имея очень хорошую чувствительность, 0,004 γ Cs/ml — 0,04 γ Cs/ml.

DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DE L'OSMIUM PAR L'o-DIANISIDINE

(Résumé)

Les auteurs proposent une nouvelle méthode de détermination colorimétrique de l'osmium à l'aide d'un nouveau réactif coloré de l'osmium o-dianisidine. Le dosage se fait en milieu acide, avec une sensibilité excellente, 0,004 γ Os/ml — 0,04 γ Os/ml.

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A OSMIULUI CU PARA-ANIZIDINĂ

de

D. NEGOIU, C. VASILESCU și V. LEVINȚA

Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], pentru osmiu au fost propuși, în ultimul timp, o serie de reactivi care dau cu el reacții de culoare, a căror sensibilitate este apreciabilă (0,5 — 1 γ Os/ml).

În lucrarea citată, se menționează doi reactivi noi, metionina și un derivat al său — acetilmetionina — pentru determinarea Os, care deși au o sensibilitate mai mică decât unii reactivi din literatură, sînt mai specifici.

Pe linia acestor cercetări, în prezenta lucrare propunem o nouă substanță organică — para-anizidina — care dă cu osmiu, în mediu acid, o colorație roșie-violacee.

Pentru stabilirea condițiilor optime de determinarea colorimetrică a Os cu reactivul propus de noi, am folosit o soluție alcalină de OsO_4 al cărui conținut în Os este $T_{\text{Os}} = 0,96$ γ /ml, iar ca reactiv s-a folosit, după încercări repetate, 5 ml soluție alcoolică 1% de para-anizidină.

S-au studiat următorii factori: dependența extincției în funcție de pH, dependența extincției în funcție de lungimea de undă și dependența extincției în funcție de concentrația în Os.

a) Dependența extincției în funcție de pH.

Pentru a se stabili domeniul de pH, în care absorbția luminii a compusului format e maximă, s-a efectuat variația extincției în funcție de pH. Determinările respective sînt cuprinse în tabelul nr. 1 și reprezentate grafic în fig. 1.

Din tabel și grafic, se observă că sistemul Os-para-anizidină absoarbe egal lumina în mediu puternic acid-pH < 5, scăzînd în mediu alcalin iar la un pH > 9,8 apare un precipitat foarte fin. În consecință, determi-

nările ulterioare s-au efectuat într-un mediu acid puternic; la proba de analizat, care conține Os, se adaugă 5 ml soluție alcoolică 1% para-anizidină și în slârșit, 0,5 ml HCl concentrat și se aduce la semn cu apă.

Tabelul nr. 1

Variația extincției în funcție de pH

| pH | Extincția | |
|------|------------------------------|------------------------------|
| | $\lambda = 4960 \text{ \AA}$ | $\lambda = 4650 \text{ \AA}$ |
| 0 | | |
| 0,85 | 0,915 | 0,92 |
| 1,00 | 0,915 | 0,915 |
| 1,55 | 0,915 | 0,92 |
| 1,85 | 0,915 | 0,92 |
| 2,35 | 0,915 | 0,92 |
| 2,70 | 0,915 | 0,92 |
| 3,60 | 0,915 | 0,92 |
| 4,60 | 0,915 | 0,92 |
| 6,50 | 0,90 | 0,91 |
| 7,00 | 0,87 | 0,905 |
| 8,25 | 0,86 | 0,88 |
| 9,85 | 0,75 | 0,76 |

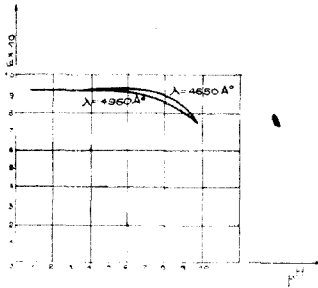


Fig. 1. Variația extincției în funcție de pH.

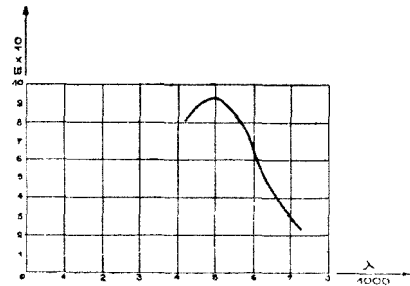
b) Dependența extincției în funcție de lungimea de undă.

În urma determinării curbei de culoare a compusului format, s-a constatat că metoda dă cele mai bune rezultate în lungimile de undă $\lambda = 4960 \text{ \AA}$ și $\lambda = 4650 \text{ \AA}$, unde prezintă maximumul de absorbție a luminii. Datele corespunzătoare sînt trecute în tabelul nr. 2 și reprezentate grafic în fig. 2.

Tabelul nr. 2

Variația extincției în funcție de λ

| λ în \AA | Extincția |
|---------------------------|-----------|
| 4280 | 0,82 |
| 4360 | 0,835 |
| 4650 | 0,915 |
| 4960 | 0,92 |
| 5740 | 0,78 |
| 6190 | 0,52 |
| 6650 | 0,38 |
| 7260 | 0,24 |

Fig. 2. Variația extincției în funcție de λ .

c) Dependența extincției în funcție de concentrația în Os.

O dată stabilite condițiile de mai sus, am trecut la determinarea cantitativă colorimetrică a Os cu para-anizidină efectuînd variația absorbției luminii în funcție de concentrația în Os. Pentru aceasta, s-au luat în balonase cotate de 25 ml cantități variabile de Os (cantități cuprinse

între 0,01 și 0,08 γ Os), s-au adăugat 5 ml soluție alcoolică 1% para-anizidină și 0,5 ml HCl concentrat și s-a adus la semn cu apă. Datele obținute la variația extincției în funcție de concentrația în Os, măsurate pe filtrele S₄₇ ($\lambda = 4650 \text{ \AA}$) și S₅₀ ($\lambda = 4960 \text{ \AA}$) ale unui fotometru Pulfrich orizontal sînt trecute în tabelul nr. 3 și prezentate grafic în fig. 3.

Tabelul nr. 3

| Nr. crt. | γ Os/ml | E | |
|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|
| | | $\lambda = 4650 \text{ \AA}$ | $\lambda = 4960 \text{ \AA}$ |
| | | 1 | 0,077 |
| 2 | 0,0385 | 0,455 | 0,46 |
| 3 | 0,019 | 0,23 | 0,23 |
| 4 | 0,0095 | 0,115 | 0,115 |

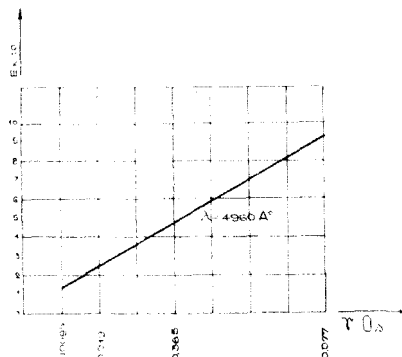


Fig. 3. Verificarea legii Lambert-Beer.

Concluzii. Din examinarea tabelului nr. 3 și a graficului din fig. 3, se constată că legea Lambert-Beer se verifică între 0,01 γ Os și 0,08 γ Os, ceea ce ne face să afirmăm că această metodă se plasează printre cele mai sensibile metode colorimetrice de dozare a Os. Un avantaj pe care îl prezintă această metodă, în afară de marea ei sensibilitate, este faptul că absorbția luminii nu depinde de timp. Trebuie însă să menționăm că soluția alcoolică de p-anizidină nu poate fi folosită decât un timp de circa 5 zile de la prepararea ei și trebuie ținută la întuneric deoarece p-anizidina fiind un sistem red-ox, mai ales sub influența luminii, se colorează cu timpul — prin oxidare — datorită transformării p-anizidinei într-un compus colorat.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

- I. D. Negoiu și M. Grubeanu, „Analele Univ. «C. I. Parhon»” seria științelor naturii, nr. 30.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ С ПОМОЩЬЮ П-АНИЗИДИНА

(Р е з ю м е)

В работе авторы предлагают новый цветной реагент для осмия, с помощью которого Os может быть определен колориметрическим методом в сильноокислотной среде, от 0,01γ Os/мл до 0,08γ Os/мл, т. е. очень чувствительным методом.

DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DE L'OSMIUM PAR LA PARA-ANISIDINE

(R é s u m é)

Les auteurs proposent un nouveau réactif de couleur pour l'osmium, grâce auquel ce dernier peut être déterminé colorimétriquement en milieu fortement acide, entre les limites 0,01 γ Os/ml et 0,08 γ Os/ml; il s'agit donc d'une méthode très sensible.

A. STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL SISTEMULUI
 Cu^{2+} — CLORHIDRATUL MONOETANOLETILENDIAMINEI
 B. DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A CUPRULUI

de

D. NEGOIU, C. VASILESCU și M. MARICA

În ultimii zece ani, au fost folosite o serie de substanțe organice pentru determinarea colorimetrică a cuprului, pe baza colorației caracteristice a sistemelor formate. În acest sens, menționăm dozarea colorimetrică a cuprului cu următorii reactivi de culoare: 1,5-difenilcarbohidrazida [1], acetatul de sodiu al etil bis-5-tetrazolilazo trihidratului [2], difenilcarbazona [3], dietilditiocarbamatul de zinc [4], 8-mercaptochinolina și derivații săi [5], etrahidroxistricenina [6], 3-fenil-1H-1,2,4-triazolol-5-tiolul [7], alizarin-sulfonatul de sodiu [8], 2-acetil-piridinoxima [9], oxalldihidrazida [10], acidul rubeanic [11], acidul violuric [12], dietilditiocarbamatul [13] și dietilditiocarbamatul de plumb [14].

În lucrarea de față, ne-am propus efectuarea unui studiu fizico-chimic al echilibrului Cu^{2+} — clorhidrat de monoetanoletilendiamină (o reacție de culoare) și ca o aplicație a acestuia, dozarea colorimetrică a cuprului cu reactivul amintit.

A. În cadrul studiului spectrofotometric al sistemului amintit, vom determina: numărul componentelor sistemului, compoziția complexului format și stabilitatea combinațiilor complexe, formate în diferite condiții.

Determinarea componentelor ce apar în sistem.

Pentru studiul calitativ al acestui sistem, adică pentru a vedea câți compuși se formează în soluție între cei doi componenți, am determinat absorbția luminii în funcție de pH. Pentru aceste determinări, s-a lucrat cu 2 ml soluție m/10 Cu^{2+} , 10 ml soluție 2% clorhidrat de monoetanoletilendiamină, iar variația pH-ului a fost obținută prin adăugare de soluție de acetat de sodiu 20%. La simpla amestecare a soluțiilor celor doi componenți, absorbția luminii este aproape nulă, deoarece reactivul este acid, iar în mediu acid colorația dispăre.

Măsurătorile au fost efectuate pe filtrul S_{61} ($\lambda = 6190 \text{ \AA}$) al unui fotometru Pulfrich-Zeiss orizontal.

Datele, privind variația absorbției luminii în funcție de pH, sînt trecute în tabelul nr. 1 și reprezentate grafic în diagrama din fig. 1.

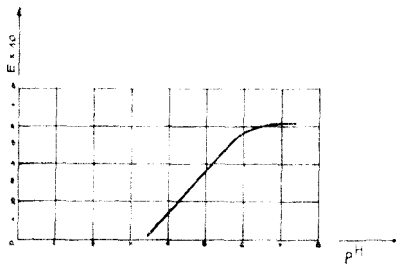


Fig. 1. Variația extincției în funcție de pH.

Tabelul nr. 1
Variația extincției în funcție de pH

| Nr. crt. | pH | Extincția în $\lambda = 6190 \text{ \AA}$ |
|----------|------|---|
| 1 | 7,2 | 0,62 |
| 2 | 6,9 | 0,62 |
| 3 | 6,3 | 0,60 |
| 4 | 6,00 | 0,58 |
| 5 | 5,8 | 0,54 |
| 6 | 5,5 | 0,48 |
| 7 | 4,75 | 0,30 |
| 8 | 3,5 | 0,03 |

Din diagramă, se poate concluce că în soluție apoasă, între Cu^{2+} și monoetanoletilendiamină se formează un singur compus colorat, care este stabil începînd de la o valoare a pH-ului egală cu 6,9 (întrucît curba care ne dă variația absorbției luminii în funcție de pH este crescătoare pînă la un pH egal cu 6,9, după care prezintă un palier).

Determinarea compoziției compusului complex, format în sistem.

Pentru a efectua studiul fizico-chimic cantitativ al compusului format, adică pentru a-i stabili compoziția, e necesară stabilirea curbei de culoare, stabilirea deci a dependenței absorbției luminii în funcție de lungimea de undă.

Lucrîndu-se în condițiile indicate mai sus (2 ml soluție Cu^{2+} m/10 și 10 ml soluție de clorhidrat de monoetanoletilendiamină la pH 6,9, valoare care e atinsă prin adăugarea la proba de analizat a unei cantități de 10 ml soluție acetat de sodiu 20%) s-a constatat că maximumul de absorbție a luminii are loc pe filtru S_{61} ($\lambda = 6190 \text{ \AA}$), așa după cum reiese din tabelul și fig. nr. 2.

Tabelul nr. 2

Variația extincției în funcție de λ

| λ în Å | Extincția |
|-------------------------|-----------|
| 4280 | 0,035 |
| 4360 | 0,045 |
| 4650 | 0,08 |
| 4780 | 0,13 |
| 4960 | 0,19 |
| 5330 | 0,41 |
| 5740 | 0,58 |
| 6190 | 0,62 |
| 6650 | 0,54 |
| 7260 | 0,375 |

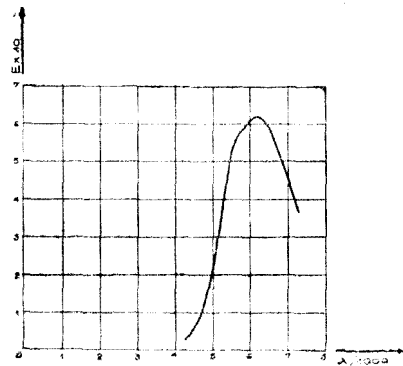


Fig. 2. Variația extincției în funcție de λ .

Cu urmare, determinările ulterioare s-au măsurat pe filtrul S_{16} ($\lambda = 6190 \text{ \AA}$) la $\text{pH} > 6,9$ (în prezență de 10 ml acetat 20 %). Amestecul soluție Cu^{2+} , soluție acetat de sodiu, soluție clorhidrat de monoetanilendiamină s-a făcut în baloane cotate de 25 ml.

O dată stabilite aceste condiții de lucru, s-a putut trece la studierea compoziției compusului format, folosind procedeele utilizate de noi în lucrările noastre anterioare [15] și anume procedeul seriilor izomolare.

Au fost examinate, în condițiile stabilite, trei determinări de serii izomolare: m/10, m/20, m/40 prezentate în tabelele nr. 3, 4 și 5 și graficele corespunzătoare din fig. 3.

Tabelul nr. 3

| ml sol. Cu^{2+} m/10 | ml sol. reactiv m/10 | E pe ΦS_{61} |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| 9 | 1 | 0,70 |
| 8 | 2 | 0,86 |
| 7 | 3 | 1,01 |
| 6 | 4 | 1,16 |
| 5,5 | 4,5 | 1,22 |
| 5,25 | 4,75 | 1,24 |
| 5 | 5 | 1,25 |
| 4,75 | 5,25 | 1,22 |
| 4,5 | 5,5 | 1,19 |
| 4 | 6 | 1,09 |
| 3 | 7 | 0,83 |
| 2 | 8 | 0,61 |
| 1 | 9 | 0,322 |

Tabelul nr. 4

| ml sol. Cu^{2+} m/20 | ml sol. reactiv m/20 | Extincție pe ΦS_{61} |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------|
| 9 | 1 | 0,40 |
| 8 | 2 | 0,455 |
| 7 | 3 | 0,53 |
| 6 | 4 | 0,60 |
| 5,5 | 4,5 | 0,63 |
| 5,25 | 4,75 | 0,64 |
| 5 | 5 | 0,66 |
| 4,75 | 5,25 | 0,635 |
| 4,5 | 5,5 | 0,615 |
| 4 | 6 | 0,565 |
| 3 | 7 | 0,45 |
| 2 | 8 | 0,33 |
| 1 | 9 | 0,24 |

Tabelul nr. 5

| ml sol. Cu^{2+} m/40 | ml sol. reactiv m/40 | E pe ΦS_{61} |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| 9 | 1 | 0,065 |
| 8 | 2 | 0,135 |
| 7 | 3 | 0,21 |
| 6 | 4 | 0,28 |
| 5,25 | 4,75 | 0,315 |
| 5,0 | 5,0 | 0,335 |
| 4,75 | 5,25 | 0,325 |
| 4 | 6 | 0,275 |
| 3 | 7 | 0,21 |
| 2 | 8 | 0,13 |
| 1 | 9 | 0,07 |

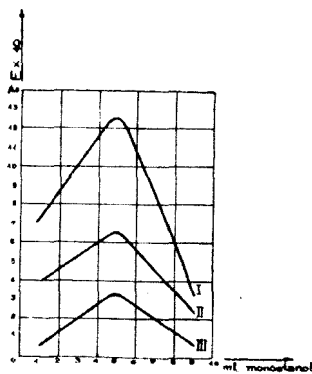
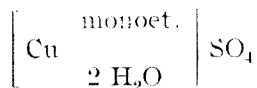


Fig. 3. Serii izomolare.

I — sol. Cu^{2+} m/10-sol. reactiv m/10
 II — „ m/20 „ m/20
 III — „ m/40 „ m/40

Din examinarea celor trei serii izomolare, se constată că maximum de absorbție a luminii corespunde unui raport între cei doi componenți

de 1:1 ceea ce înscamnă că radicalul complex este un cation. Intrucît monoetanoletilendiamina ocupă două puncte coordinative, iar pentru Cu^{2+} fiind caracteristic nr. de coordinație 4, e posibil ca restul adenzilor să fie moleculele de apă, avînd în vedere faptul că sîntem în fază apoasă. Se propune, prin urmare, pentru compusul complex format în fază apoasă, următoarea formulă probabilă :



Pentru a verifica structura propusă de noi compusului format, am folosit migrarea ionului complex colorat, prin electroliză. Pentru aceasta, am folosit aparatul descris mai jos.

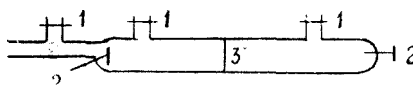


Fig. 4. Aparat imaginat pentru electroliza compusului complex colorat.

- 1 robinet.
- 2 electrod de Pt.
- 3 filtru.

Aparatul se conectează la o baterie de 90 V. În spațiul anodic, se pune soluția apoasă a compusului de studiat, iar în spațiul catodic, o soluție apoasă a reactivului sau o soluție incoloră de KCl-electrolit.

La trecerea curentului electric, ionul complex colorat migrează din spațiul anodic spre cel catodic prin masa filtrantă și ca urmare, se colorează spațiul catodic. La schimbarea sensului curentului electric, spațiul catodic inițial colorat, devenit acum anodic, se decolorează. Aceasta dovedește și prin alte metode că rezultatele la care am ajuns prin studiu spectrofotometric al sistemului respectiv sînt exacte și că deci ionul complex este un cation.

Determinarea stabilității ionului complex.

În continuarea studiului nostru, am determinat constanta de complexitate a compusului respectiv, folosind metoda seriilor neizomolare descrisă în lucrarea amintită.

Au fost studiate trei serii neizomolare și anume :

- I. soluție Cu^{2+} 0,025 m -- soluție monoetanoletilendiamină 0,05 m,
- II. soluție Cu^{2+} 0,025 m -- soluție monoetanoletilendiamină 0,1 m,
- III. soluție Cu^{2+} 0,04 m -- soluție monoetanoletilendiamină 0,1 m.

Valorile absorbției luminii pentru cele trei serii neizomolare, în care parametrul x e furnizat de cantitatea de reactiv (a zecea parte) pentru

care absorbția luminii e maximă, sînt trecute în tabelele nr. 6, 7, 8, iar diagramele respective în fig. 4.

Tabelul nr. 6

| ml sol. Cu ²⁺ 0,025m | ml sol. R 0,05 m | Extincția pe $\lambda=6190\text{\AA}$ |
|------------------------------------|---------------------|--|
| 8,0 | 2 | 0,35 |
| 7 | 3 | 0,43 |
| 6,75 | 3,25 | 0,44 |
| 6,5 | 3,5 | 0,45 |
| 6,3 | 3,7 | 0,46 |
| 6 | 4 | 0,43 |
| 5 | 5 | 0,38 |

Tabelul nr. 7

| ml sol. Cu ²⁺ 0,025m | ml sol. R 0,1 m | Extincția pe $\lambda=6190\text{\AA}$ |
|------------------------------------|--------------------|--|
| 8 | 2 | 0,51 |
| 7,8 | 2,2 | 0,52 |
| 7,5 | 2,5 | 0,53 |
| 7,3 | 2,7 | 0,51 |
| 7 | 3 | 0,50 |
| 6 | 4 | 0,44 |
| 5 | 5 | 0,38 |

Tabelul nr. 8

| ml sol. Cu ²⁺ 0,04 m | ml sol. R 0,1 m | Extincția pe $\lambda=6190\text{\AA}$ |
|------------------------------------|--------------------|--|
| 9 | 1 | 0,41 |
| 8 | 2 | 0,60 |
| 7,2 | 2,8 | 0,70 |
| 7 | 3 | 0,72 |
| 6,5 | 3,5 | 0,76 |
| 6 | 4 | 0,79 |
| 5,5 | 4,5 | 0,81 |
| 5,3 | 4,7 | 0,77 |
| 5 | 5 | 0,7 |

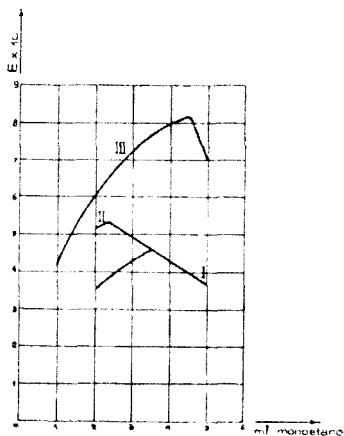


Fig. 5 Serii neizomolare.

I — sol. Cu²⁺ 0,025 m — sol. R 0,05 m
 II — „ 0,025 m — „ 0,1 m
 III — „ 0,04 m — „ 0,1 m

Înlocuind în formula care ne dă valoarea constantei de complexitate :

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} [(pm + n)x - n^{m+n}]}{m^{n-1} \cdot n^{m-1} (p-1)^{m+n-1} [n - (m+n)x]}$$

pe $m = n = 1$ (deoarece echilibrul nostru corespunde la un raport de ion central și adend de mol la mol),

C = concentrația molară a Cu²⁺

p = raportul dintre concentrația molară a adendului și concentrația molară a Cu²⁺

$x = 1/10$ din cantitatea de adend pentru care absorbția luminii e maximă

obținem pentru constanta de complexitate valorile indicate în tabelul nr. 9.

Tabelul nr. 9

| C | p | x | K | |
|-------|-----|------|-----------------------|-------------------|
| 0,025 | 2 | 0,37 | $1,008 \cdot 10^{-3}$ | curba I din fig 4 |
| 0,025 | 4 | 0,25 | $1,04 \cdot 10^{-3}$ | .. II .. |
| 0,040 | 2,5 | 0,45 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | .. III .. |

În medie, constanta de complexitate este $K = 1,516 \cdot 10^{-3}$. Aceasta arată că compusul complex format între Cu^{2+} -- monoetanoletilendiamină este destul de stabil, lucru care se observă și calitativ, prin faptul că reactivul utilizat complexează ionul Cu^{2+} chiar din precipitatul de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

B. Determinarea colorimetrică a cuprului cu monoetanoletilendiamina.

Ca o aplicație a acestui studiu fizico-chimic, am folosit sistemul examinat mai sus, ca o reacție de culoare, pe care se bazează determinarea colorimetrică a cuprului cu soluție apoasă de monoetanoletilendiamină (clorhidrat) în prezență de soluție de acetat de sodiu.

Folosind condițiile optime de formare a compusului colorat, amintite mai sus, ($\text{pH} > 6,9$ și determinări de extincție în $\lambda = 6190 \text{ \AA}$) am constatat —, efectuând un studiu asupra dependenței absorbției luminii în funcție de concentrația în Cu^{2+} , menținând constantă cantitatea de reactiv —, că legea Lambert-Beer, așa cum rezultă din tabelul nr. 10 și graficul nr. 5, e valabilă într-un domeniu cuprins între $397 \text{ } \gamma \text{ Cu/ml}$ -- $4765 \text{ } \gamma \text{ Cu/ml}$.

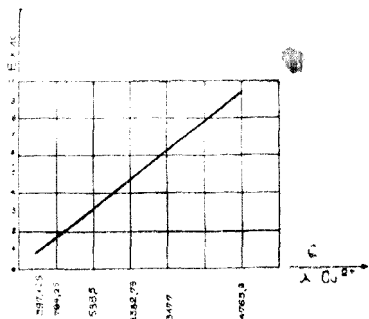


Fig. 6. Variația extincției în funcție de concentrația în Cu^{2+} .

Tabelul nr. 10

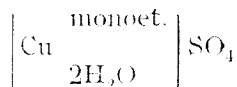
Variația extincției în funcție de concentrația în Cu^{2+}

| Nr. crt. | $\gamma \text{ Cu/ml}$ | Extincția pe ΦS_{61} |
|----------|------------------------|----------------------------|
| 1 | 4765,5 | 0,93 |
| 2 | 3177 | 0,62 |
| 3 | 2382,75 | 0,47 |
| 4 | 1588,5 | 0,31 |
| 5 | 794,25 | 0,155 |
| 6 | 397,12 | 0,08 |

Modul de lucru constă în următoarele: se introduce în balonul cotat de 25 ml, 1—2 ml soluție de Cu^{2+} m/10, la care se adaugă 10 ml soluție acetat de sodiu 20% și final, 2 ml clorhidrat de monoetanoletilendiamină 2%. Se completează pînă la semn cu apă. Apare o colorație albastru intens.

Concluzii.

Din studiul efectuat de noi, rezultă că în sistemul Cu^{2+} — clorhidrat de monoetanoletilendiamină, apare un singur compus corespunzând compoziției



Constanta de stabilitate a acestuia este $K = 1,516 \cdot 10^{-3}$. Metoda colorimetrică pusă la punct, ca urmare a aplicării studiului efectuat, permite determinarea cantitativă a cuprului cu reactivul studiat.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. Roger W. Turkington, Frederick M. Tracy, „Anal. Chem.”, **30**, 1699 [1958].
2. Hans B. Vonassen, Virginia C. Chamblin, V. L. Wagner, „Anal. Chem.”, **30**, 1660 [1958].
3. L. N. Lapin, N. V. Beis, „Jurn. Anal. Him.”, **13**, 426 [1958].
4. Yoshimasa Tanaka, Kazuo Ito, „Bunsiki Kagaku”, **6**, 728 [1957].
5. J. Bonkovskis, A. Levins, „Jurn. Anal. Him.”, **13**, 643 [1958].
6. W. N. Gheiberg, M. Gagin, „Rev. Chim.”, **9**, 99 [1958].
7. Atneshi Sugii, Jukio Jamazaki, „Nippon Daigaku Jakugaku Kenyu Hokoku”, **2**, 6 [1958].
8. Anil K. Mukherji, Arun K. Dey, „Bull. Chem. Soc. Japan”, **31**, 521 [1958].
9. Keshov Kumar Tripathi, D. Banerjee, „Sci. and Culture”, **23**, 611 [1958].
10. D. B. Stevanecvic, „Z. Anal. Chem.”, **165**, 348 [1959].
11. J. Xavier, Priyadarajan Ray, „J. Indian Chem. Soc.”, **35**, 589 [1958].
12. V. Hajdovsky, V. Hampf, „Strojirenstvi”, **3**, 548 [1958].
13. A. S. Andreev, S. Kain, „Trudi Leningrad. Politehn. Inst.”, **1959** nr. 201, p. 42.
14. S. E. Kreimer, I. P. Butylkin, „Zavodskaja Lab.”, **24**, 131 [1958].
15. D. Negoiu, C. Vasilescu, „Studii cercetări chimic” **4**, 641 [1961].

A. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ Cu^{2+} — ХЛОРИДРАТ МОНОЭТАНОЛЭТИЛЕНДИАМИНА. Б. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

(Резюме)

В работе приводится физико-химическое изучение системы Cu^{2+} — хлоридрат моноэтанолэтилендиаминна в результате которого было установлено, что в водном растворе, при $\text{pH} > 6,9$, имеет место образование одного единственного комплексного соединения, которое соответствует составу $\text{Cu} \left[\begin{array}{c} \text{monoet.} \\ 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{SO}_4$ и имеет постоянную стойкости, $K = 1,516 \cdot 10^{-3}$.

В качестве практического применения настоящего изучения было рассмотрено колориметрическое определение меди с помощью вышеупомянутого реагента.

A. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME Cu^{2+} - CHLORHYDRATE DE MONÉTHANOLÉTHYLÈNEDIAMINE. B. DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE

(R é s u m é)

L'étude physico-chimique de ce système a permis d'établir qu'en solution aqueuse, pour un $\text{pH} > 6,9$, il se forme une seule combinaison complexe, qui correspond à la composition

$\left[\begin{array}{c} \text{monéth} \\ \text{Cu} \\ 2 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{SO}_4$. Ce composé possède la constante de stabilité $K = 1,516 \cdot 10^{-3}$.

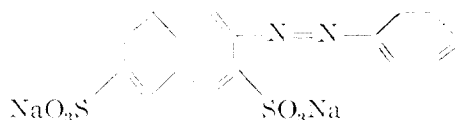
Comme application pratique de leurs recherches, les auteurs ont étudié la détermination colorimétrique du cuivre à l'aide du réactif indiqué.

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC ASUPRA REACȚIEI DINTRE AZOTATUL DE THORIU ȘI CROMOTROP 2R. DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A THORIULUI

de
D. NEGOIU și M. NĂSEA

Reacțiile thoriului, folosind derivații acidului cromotrop, au fost foarte mult studiate în ultima vreme [1 - 12].

OH...OH



Acidul fenil-azo-cromotrop, cunoscut și sub numele de cromotrop 2R, a fost folosit pentru detectarea beriliului [13], determinarea beriliului [14], determinarea spectrofotometrică a lantanului [15].

W. D. Appel și W. R. Brode [16] au arătat că cromotropul 2R dă cu cromul un lac.

În lucrarea de față, se face un studiu sistematic asupra compușilor care iau naștere în soluție și asupra stabilității lor (A) pe de o parte, iar pe de altă parte, se propune drept reactiv pentru determinarea thoriului, acidul cromotrop 2R(B).

A. STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI DINTRE Th (IV) ȘI SAREA DISODICĂ A ACIDULUI FENIL-AZO-CROMOTROPIC.

În cele ce urmează vom cerceta influența concentrației ionilor de hidrogen, pentru a deduce numărul de compuși care se formează, apoi vom stabili rapoartele stoechiometrice ale acestora și stabilitatea lor.

Influența concentrației ionilor de hidrogen.

Pentru cunoașterea numărului de compuși care iau naștere în sistemul Th(IV)-cromotrop 2R, s-a studiat variația extincției în funcție de pH și în prezența unui exces de cromotrop 2R. S-a lucrat cu un ml soluție de Th

(IV) m/1000 și 3 ml soluție de cromotrop 2R 1%. Determinările au fost făcute față de o probă martor care conținea aceeași cantitate de cromotrop 2R. Pipetările s-au făcut în baloane de 25 ml. În mediu acid, concentrația ionilor de hidrogen a fost stabilită adăugându-se cantități variabile de HCl atît în probă cît și în martor. În mediu alcalin, variația concentrației ionilor de hidrogen s-a obținut adăugându-se cantități variabile de NH_4OH în probă și în martor.

Determinările spectrofotometrice s-au efectuat cu un fotometru Pulfrich-Zeiss orizontal.

Una dintre seriile de determinări, care este concordantă cu celelalte serii efectuate, este conținută în tabelul nr.1 pe baza căruia s-au trasat graficele din fig. nr. 1.

Tabelul nr. 1

Variația extincției în funcție de pH

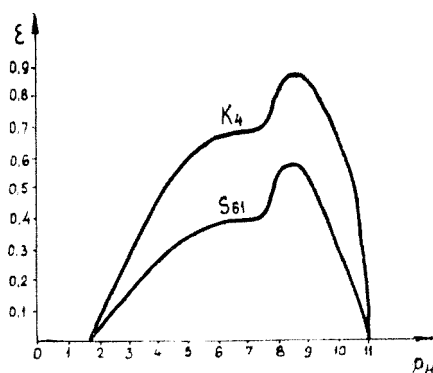


Fig. 1. Variația extincției în funcție de pH.

| pH | Extincția | |
|-------|-----------|----------|
| | K_4 | S_{61} |
| 1,74 | 0,00 | 0,00 |
| 2,29 | 0,13 | 0,06 |
| 2,95 | 0,26 | 0,14 |
| 3,65 | 0,41 | 0,21 |
| 4,5 | 0,52 | 0,28 |
| 5,41 | 0,64 | 0,38 |
| 6,35 | 0,69 | 0,40 |
| 6,59 | 0,69 | 0,40 |
| 7,00 | 0,69 | 0,40 |
| 7,45 | 0,69 | 0,40 |
| 7,95 | 0,78 | 0,54 |
| 8,55 | 0,88 | 0,59 |
| 9,51 | 0,77 | 0,47 |
| 10,35 | 0,54 | 0,17 |
| 10,95 | 0,00 | 0,00 |

Așa cum se observă din tabel, citirile s-au făcut pe filtrele $K_4(\lambda = 5140 \text{ \AA})$ și $S_{61}(\lambda = 6190 \text{ \AA})$.

Din analiza rezultatelor cuprinse în tabelul și în graficul nr. 1. se trage concluzia că are loc o formare treptată a mai multor complecși. Dat fiind faptul că în jurul valorii de $\text{pH} = 7$, există un palier pe ambele filtre, înseamnă că în acest domeniu, are loc formarea unuia dintre compușii respectivi. De asemeni, se observă că în jurul valorii de $\text{pH} = 8,5$, avem un nou maxim. Datorită faptului că acest maxim este ascuțit, se prevede de pe acum, că stabilitatea compusului în soluție va fi mai mică. După această valoare a concentrației ionilor de hidrogen, extincția scade brusc, ceea ce se poate interpreta în sensul formării unor compuși incolori ai thoriului. Probabil, în acest domeniu, apare hidroxidul de thoriu incolor. Nu se observă formarea unui precipitat în aceste condiții de lucru, probabil din cauza concentrației foarte mici a thoriului din soluție.

Stabilirea raporturilor stoechiometrice.

a) Pentru stabilirea compoziției compusului format, am aplicat metoda seriilor izomolare a lui Job [17]. În acest caz, s-au executat mai multe serii izomolare pentru diferite concentrații. La toate seriile izomolare, s-a păstrat același domeniu de pH (6,3 — 7,4) care corespunde formării primului compus din sistem. S-a lucrat cu un martor care conține aceeași cantitate de cromotrop 2R. S-a adus la 25 ml cu apă distilată; apare o colorație roșie portocalie (acidul fenil-azo-cromotropic liber este colorat în roșu). Extincția s-a citit pe filtrul S_{61} ($\lambda = 6190 \text{ \AA}$). Nu a fost necesară luarea unor măsuri speciale pentru a corecta concentrația ionilor de hidrogen, întrucât, amestecând soluțiile ca atare, rezultă un pH în jurul valorii de 6,5, adică în aceste condiții, ne situăm pe primul palier din fig. 1.

Rezultatele determinărilor noastre sînt conținute în tabelul nr. 2, care au fost concentrate în graficul din fig. nr. 2.

Tabelul nr. 2

Determinarea compoziției compusului Th (IV)-cromotrop 2R

| ml sol. Th (IV) | ml sol. cromotrop 2R | Extincția | | |
|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | pt. sol. m/5000 | pt. sol. m/4000 | pt. sol. m/2500 |
| 1 | 9 | 0,02 | 0,06 | 0,1 |
| 2 | 8 | 0,04 | 0,14 | 0,22 |
| 3 | 7 | 0,09 | 0,24 | 0,41 |
| 4 | 6 | 0,18 | 0,30 | 0,49 |
| 5 | 5 | 0,20 | 0,34 | 0,52 |
| 6 | 4 | 0,18 | 0,31 | 0,49 |
| 7 | 3 | 0,15 | 0,27 | 0,40 |
| 8 | 2 | 0,1 | 0,19 | 0,30 |
| 9 | 1 | 0,04 | 0,08 | 0,14 |

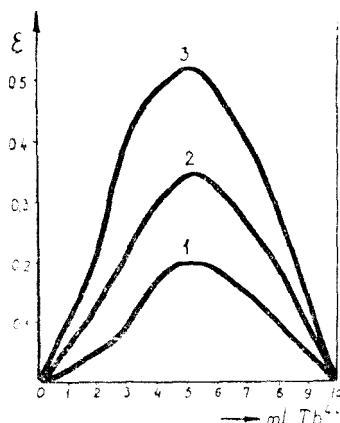
Din tabelul de mai sus și din graficul respectiv, se trage concluzia că în domeniul de pH = 6,35-7,45, rezultă un compus, ale cărui rapoarte stoechiometrice sînt: Th(IV) : Cromotrop 2R = 1 : 1.

b) Cu ajutorul aceleiași tehnici, expusă mai sus, s-a încercat determinarea compoziției compusului care se formează în domeniul de pH = 7,9 — 9, în care apare o colorație roșie-violet.

Rezultatele determinărilor noastre sînt conținute în tabelul nr. 3, pe baza căruia, se poate trasa curba din fig. 3.

Fig. 2. Variația extincției în funcție de concentrația componentilor (serii izomolare).

- 1 — sol. Th (IV) și crom 2R m/5000
 2 — " " " m/4000
 3 — " " " m/2500



Se observă un caz interesant din tabelul și fig. 3. În aceste condiții de concentrații, apare un precipitat, ceea ce împiedică citirea extincției la alte concentrații. Spre a cunoaște dacă este vorba de un nou compus

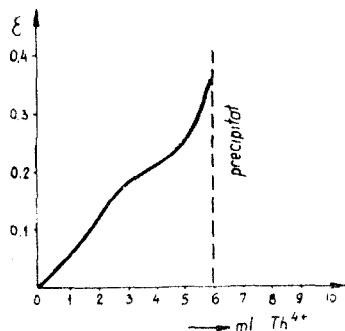


Fig. 3. Variația extincției în funcție de concentrația componentelor (serie izomolară).

Tabelul nr. 3

Determinarea compoziției compusului Th (IV)-cromotrop 2R

| ml sol. Th(IV) m/250 | ml sol. crom. 2R m/250 | Extincția |
|----------------------|------------------------|------------|
| 1 | 9 | 0,04 |
| 2 | 8 | 0,12 |
| 3 | 7 | 0,18 |
| 4 | 6 | 0,21 |
| 5 | 5 | 0,24 |
| 6 | 4 | 0,35 |
| 6,66 | 3,33 | precipitat |

al thoriului cu cromotropul 2R, s-a precipitat o cantitate mai mare din acest compus, exact în condițiile seriei izomolare de mai sus la care are loc precipitarea. Acest compus a fost analizat pe cale gravimetrică. Rezultatul uneia din determinări este dat mai jos.

Tabelul nr. 4

Stabilirea compoziției precipitatului Th (IV)-cromotrop 2R

| Probă analizată g | Th. determinat g | Th. teoretic conform raportului 2Th : 1 cromotrop 2R, în grame |
|-------------------|------------------|--|
| 0,0739 | 0,0413 | 0,0417 |

Din tabelul de mai sus, se pot trage două concluzii interesante : în primul rând, se verifică faptul, pus în evidență de determinările de pH, că este vorba de un nou compus, pentru care, raportul Th(IV) : cromotrop 2R = 2 : 1 ; în al doilea rând, analiza gravimetrică a compusului format decide asupra altui aspect al problemei noastre și anume decide asupra poziției de reacție a thoriului în acidul fenil-azo-cromotropic, altfel spus, se demonstrează în acest fel, că este vorba de o reacție treptată a thoriului cu grupările sulfonice sau oxidrilice din cromotropul 2R. Aceeași concluzie de mai sus se poate de altfel trage, cu o mai mică rigurozitate din seriile izomolare studiate. Maximul seriilor izomolare, care nu a putut fi stabilit cu precizie, este tocmai în domeniul raportului Th(IV) : cromotrop 2R = 2 : 1. Apariția unui precipitat în acest domeniu pare oarecum explicabilă, întrucât a avut loc, la aceste raporturi, blocarea unor grupări solvatoare ale cromotropului 2R.

Determinarea constantei de complexitate.

Pentru determinarea constantei de complexitate a primului compus solubil, s-a folosit metoda seriilor nechimiculare a lui Job.

Determinările corespunzătoare obținute pe filtrul $S_{61}(\lambda = 6190 \text{ \AA})$ sînt înscrise în tabelul nr. 5 și reprezentate grafic în fig. 4.

Tabelul nr. 5

Determinarea constantei de complexitate a compusului Th (IV)-cromotrop 2R

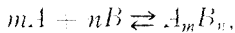
| ml sol. Th(IV) m/2000 | ml sol. crom-2R m/500 | ε | ml sol. Th(IV) m/2000 | ml sol. crom-2R m/400 | ε | ml sol. Th(IV) m/1500 | ml sol. crom-2R m/400 | ε |
|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| 8 | 2 | 0,31 | 7,5 | 2,5 | 0,41 | 7 | 3 | 0,50 |
| 7,5 | 2,5 | 0,36 | 7 | 3 | 0,45 | 6,5 | 3,5 | 0,54 |
| 7 | 3 | 0,40 | 6,5 | 3,5 | 0,53 | 6,2 | 3,8 | 0,56 |
| 6,5 | 3,5 | 0,44 | 6 | 4 | 0,50 | 6 | 4 | 0,545 |
| 6 | 4 | 0,46 | 5,5 | 4,5 | 0,475 | 5 | 5 | 0,51 |
| 5,5 | 4,5 | 0,43 | | | | | | |

Substituind datele obținute de noi în relația generală care după Job dă valoarea constantei de complexitate :

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} (pm + n)x - n_j^{m+n}}{m^{n-1} \cdot n^{m-1} (p - 1)^{m+n-1} [n - (m+n)x]}$$

unde :

m și n sînt indicii molari ai reacției generale :



care în cazul nostru sînt egali între ei și egali cu 1, C este concentrația molară a lui A , p este raportul dintre concentrația molară a lui B și concentrația molară a lui A , iar x este concentrația în reactiv (în ml/10) la care extincția este maximă, am obținut pentru constanta de complexitate valorile conținute în tabelul nr. 6.

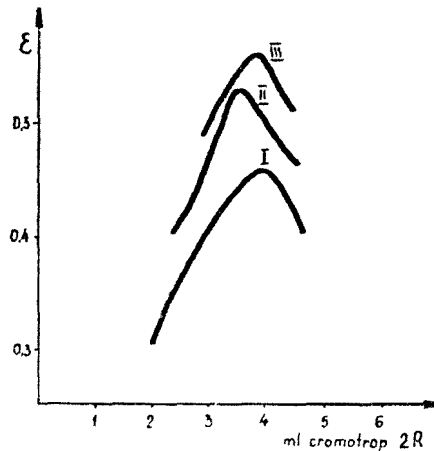


Fig. 4. Variația extincției în funcție de concentrația componentelor (serii cu un component constant).

| | | |
|-----|-----------------------|-----------------------|
| I | sol. Th (IV) 0,0005 m | sol. crom. 2R 0,002 m |
| II | „ 0,0005 m | „ 0,0025 m |
| III | „ 0,00066 m | „ 0,0025 m |

Tabelul nr. 6

Parametrii necesari calculului constantei de complexitate

| Nr. crt. | C | p | x | K | |
|----------|---------|------|------|----------------------|----------------------|
| 1 | 0,0005 | 1 | 0,4 | $8,33 \cdot 10^{-4}$ | fig. nr. 4 curba I |
| 2 | 0,0005 | 5 | 0,35 | $5,04 \cdot 10^{-4}$ | fig. nr. 4 curba II |
| 3 | 0,00036 | 3,78 | 0,38 | $6,42 \cdot 10^{-4}$ | fig. nr. 4 curba III |

Din tabelul de mai sus, se observă că rezultatele noastre duc la valori concordante, fapt ce permite calcularea unei valori medii pentru constanta de complexitate, $K = 6,59 \cdot 10^{-4}$, valoare care ne indică o stabilitate nu prea mare pentru compusul format între Th(IV) și cromotrop 2R în soluție apoasă.

Determinări de transport de ioni.

Spre a pune în evidență faptul că are loc formarea unei combinații complexe solubile între Th(IV) și cromotrop 2R, s-au efectuat determinări de transport de ioni în soluție.

Compusul care se presupune că se formează mai sus conține Th drept cation, deci acest compus colorat în roșu portocaliu va migra la catod.

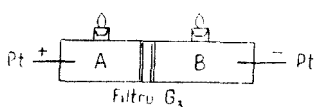


Fig. 5.

În vederea efectuării acestei experiențe, s-a folosit un vas de forma dată în fig. 5.

În compartimentul B, se introduce o soluție de KCl, pentru a face compusul conductibil. În compartimentul A, se introduce soluția de Th și cromotrop 2R, preparată în condițiile descrise la punctul a. Se conectează vasul respectiv, la o baterie de aproximativ 90 V, respectându-se polaritatea. Se observă că în prezența curentului, compusul colorat din A trece prin filtru și migrează prin vasul B spre catod. La schimbarea polarității, colorația din vasul B, își schimbă sensul și se retrage în vasul A. Se pune în evidență deci și pe această cale, că se formează o combinație, în care Th este un cation.

B. FOLOSIREA REACȚIEI DINTRE TH (IV) ȘI CROMOTROP 2R PENTRU DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A THORIULUI.

În vederea instituirii unei metode de determinare a thoriului cu cromotrop 2R, este necesară studierea influenței mai multor factori.

Factorii studiați de noi sînt următorii: timpul, concentrația reactivului, concentrația ionilor de hidrogen, influența lungimii de undă a luminii folosite la fotometrare.

După cunoașterea acestor factori care influențează reacția și care determină sensibilitatea reacției, vom cerceta aplicabilitatea legii Lambert-Beer. Se menționează de la început că se folosește numai domeniul de $\text{pH} = 6,3 - 7,4$, întrucât, în această situație, condițiile reacției noastre sînt mult simplificate.

Influența timpului.

Reacția dintre Th(IV) și cromotrop 2R se desfășoară cu formarea unui compus de culoare roșie-portocalie, apariția acestei colorații fiind instantanee, așa cum se observă din graficul nr. 6.

Concentrația reactivului.

Influența concentrației reactivului se poate observa din tabelul nr. 7 și fig. 7.

Tabelul nr. 7

| Influența concentrației reactivului | | |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------|
| ml sol. Th(IV) m/1000 | ml sol. crom. 2R 1% | Extincția |
| 1 | 1 | 0,55 |
| 1 | 1,5 | 0,65 |
| 1 | 2 | 0,70 |
| 1 | 2,5 | 0,73 |
| 1 | 3 | 0,73 |
| 1 | 4 | 0,73 |

Se poate trage concluzia, din tabel și grafic, că o concentrație de 3 ml cromotrop 2R 1% este suficientă pentru a stabili colorația respectivă.

Influența concentrației ionilor de hidrogen.

Pentru cunoașterea influenței concentrației ionilor de hidrogen, vezi capitolul A din această lucrare. Repetăm faptul că în vederea simplificării condițiilor de lucru, s-a lucrat în domeniul de $\text{pH} = 6,3 - 7,4$, în care, așa cum se observă din fig. 1, extincția este mai mică decît în domeniul de $\text{pH} = 7,9 - 9$, în care reacția ar fi fost mai sensibilă.

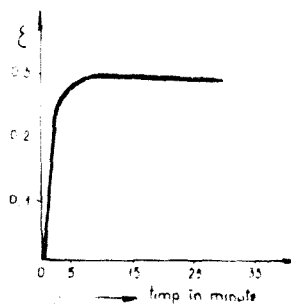


Fig. 6. Variația extincției în funcție de timp.

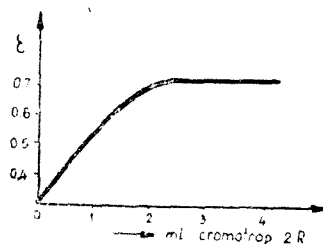


Fig. 7. Influența concentrației reactivului.

Influența lungimii de undă.

Este necesară determinarea spectrului compusului dintre Th(IV) și cromotrop 2R. Avînd în vedere mijloacele fotometrului Pulfrich orizontal de construcție Zeiss, s-au obținut următoarele valori sintetizate în tabelul nr. 8 și fig. 8.

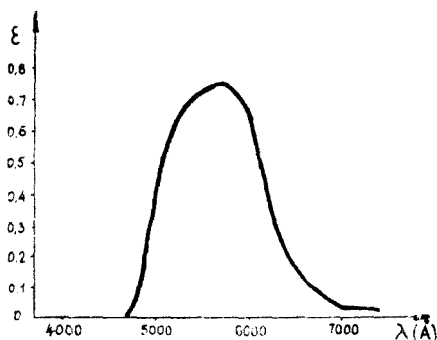


Fig. 8. Curba de culoare a compusului Th (IV)-cromotrop 2R.

Tabelul nr. 8

Curba de culoare a compusului Th (IV)-cromotrop 2R

| Lungimea de undă în Å | Extincția |
|-----------------------|-----------|
| 4650 | 0,00 |
| 4780 | 0,09 |
| 5140 | 0,56 |
| 5740 | 0,75 |
| 6190 | 0,33 |
| 6650 | 0,085 |
| 7260 | 0,01 |

Din curba de culoare, se trage concluzia că avem o extincție maximă pe filtrul $S_{57}(\lambda = 5740 \text{ Å})$. Din motive de comoditate, în cele ce urmează, vom face citirile pe filtrele $K_4(\lambda = 5140 \text{ Å})$ și $S_{61}(\lambda = 6190 \text{ Å})$.

Verificarea legii Lambert-Beer.

Cercetările de mai sus scot în evidență faptul că este indicat a se verifica legea Lambert-Beer în domeniul de pH = 6,3 — 7,4 și pe filtrele K_4 și S_{61} . În vederea realizării acestui scop, s-au făcut următoarele determinări: în baloane cotate de 25 ml, s-au pipetat cantități variabile dintr-o soluție conținând 9,28% Th/ml. Atît probei cît și martorului, s-au adăugat cîte trei

Tabelul nr. 9

Variația extincției în funcție de concentrația în Th (IV)

| ml sol. Th(IV) m/1000 | cantitatea de Th în % | Extincția | |
|-----------------------|-----------------------|-----------|-------|
| | | S_{61} | K_4 |
| 0,06 | 0,58 | | 0,05 |
| 0,125 | 1,16 | 0,06 | 0,105 |
| 0,25 | 2,32 | 0,12 | 0,21 |
| 0,5 | 4,64 | 0,24 | 0,42 |
| 1 | 9,28 | 0,48 | 0,84 |
| 1,5 | 13,92 | 0,72 | |

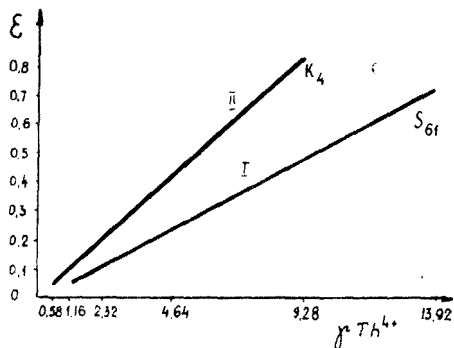


Fig. 9. Verificarea legii Lambert-Beer.

ml dintr-o soluție 1% cromotrop 2R. S-a adus la semn cu apă distilată. Rezultatele acestor determinări sînt conținute în tabelul nr. 9, pe baza cărora s-au reprezentat curbele din fig. 9.

Se constată că legea Lambert-Beer se aplică în domeniile de concentrație 1,16 -- 13,92 $\mu\text{g Th/ml}$ pentru filtrul $S_{61}(\lambda = 6190 \text{ \AA})$ și 0,58 -- 9,28 $\mu\text{g Th/ml}$ pentru filtrul $K_4(\lambda = 5140 \text{ \AA})$

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. Sachindra Kumar Datta, S. N. Saha, „Z. anal. Chem.”, **149**, 270, 328, 333 [1956].
2. Sachindra Kumar Datta, „Z. anal. Chem.”, **150**, 347 [1956].
3. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **153**, 89 [1956].
4. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **167**, 105 [1959].
5. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **168**, 347 [1959].
6. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **173**, 369 [1960].
7. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **173**, 377 [1960].
8. S. K. Datta, „Z. anal. Chem.”, **174**, 38 [1960].
9. A. K. Majumdar, C. P. Savariar, „Naturwissenschaften”, **46**, 323 [1959].
10. S. K. Datta, „Bull. Chem. Soc. Japan”, **33**, 882 [1960].
11. J. A. Cooper, M. J. Vernon, „Anal. Chem. Acta”, **23**, 351 [1960].
12. A. K. Majumdar, C. D. Savariar, „Z. anal. Chem.”, **174**, 197 [1960].
13. E. Boni, A. Hemmeler, „Studii Urbinati”, Fac. farm., **30**, nr. 5, 33-8 [1956].
14. Gr. Popa, D. Negoiu, C. Casilescu, „Studii cercetări chimie”, **9**, nr. 4, 629 [1961].
15. Gr. Popa, I. Paralescu, E. Bălănel, „Analele Univ. „C. I. Parhon”, seria științele naturii-chimie, **4X**, 30, 203 [1961].
16. W. D. Appel, W. R. Brode, „Ind. Engng. Chem.”, **16**, 797 [1924].
17. P. Job, Ann. Chim., **9**, 113 [1928].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЗОТНОКИСЛОГО ТОРИЯ С ХРОМОТРОПОМ 2 R. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

(Резюме)

В работе дается спектрофотометрическое изучение реакции Th (IV) с хромотропом 2R. В области pH=6,3-7,4 образуется соединение красно-оранжевого цвета при отношении Th(IV): хромотроп 2R= 1:1. Это растворимое соединение имеет постоянную устойчивости в водном растворе, $K=6,59 \cdot 10^{-4}(20)$.

В той же системе образуется второе соединение. Состав последнего был установлен весовым анализом. В данном случае отношение Th(IV): хромотроп 2R = 2:1.

Соответствующая реакция была использована для разработки спектрофотометрического метода определения тория. Этим методом можно определить количества тория от 0,56 до 9,28 мг. Th/мл.

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE LA RÉACTION ENTRE L'AZOTATE DE THORIUM ET LE CHROMOTROPE 2R. DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU THORIUM

(R é s u m é)

Par l'étude spectrophotométrique de cette réaction entre Th (IV) et le chromotrope 2 R, on forme dans le domaine de pH = 6,3 - 7,4 un composé de couleur rouge-orangé selon le rapport Th (IV) : chromotrope 2 R = 1 : 1. Ce composé soluble a pour constante de complexité en solution aqueuse $K = 6,59 \cdot 10^{-4}$ (20°).

On forme dans le même système le deuxième composé. La composition de ce dernier a été établie par l'analyse gravimétrique : le rapport est alors Th (IV) : chromotrope 2 R = 2 : 1.

Les réactions respectives permettent d'instituer une méthode spectrophotométrique de détermination du thorium. Les quantités de thorium ainsi déterminables sont comprises entre 0,56 et 9,28 μ g Th/ml.

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIUOACTIVE (II)

Îchilibrul presiune superficială — presiune hidrostatică

de

EMIL CHIFU

Într-o notă anterioară s-a arătat că între presiunea hidrostatică opusă P_h la care se oprește scurgerea soluțiilor tensioactive spre solventul pur prin canale capilare deschise și presiunea bidimensională (superficială) P_s a acestora există o proporționalitate directă care poate fi descrisă de ecuația :

$$P_s = \frac{s}{l} P_h \text{ sau } \sigma_0 - \sigma = \frac{s}{l} l \Delta \sigma$$

s/l fiind un factor geometric ce reprezintă raportul dintre secțiunea s a coloanei lichide și perimetrul l de-a lungul căruia se produce scurgerea. Drept canale capilare deschise s-au utilizat șanțurile (jgheabarile) ce se formează între baghetele de sticlă prin sudarea lor în lungime. Pentru garnitura de baghete utilizată s-a obținut o valoare a factorului geometric apropiată de $1 \cdot 10^{-2}$ cm ($9,9 \cdot 10^{-3}$ cm din panta dreptei experimentale, $9,8 \cdot 10^{-3}$ cm prin calculul valorii medii), punctele căpătate pentru diferitele soluții apoase de substanțe superficiale active așezându-se aproximativ pe o aceeași dreaptă [1].

În prezenta lucrare se expun rezultatele obținute cu soluțiile unor termeni din seria omologă a alcoolilor și acizilor alifatici, folosind garnituri de baghete de diferite dimensiuni. Se urmărește variația corespunzătoare a factorului geometric.

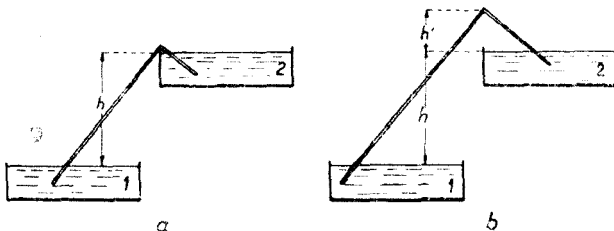


Fig. 1.

Măsurătorile experimentale au fost realizate cu dispozitivul descris anterior, căruia i s-au adus unele ameliorări (fig. 1). Drept indicator superficial s-a folosit iarăși talcul cu care s-a pudrat într-un strat cât mai fin și

omogen suprafața apei din vasul 2; neregularitățile stratului suspendat de talc influențează nefavorabil rezultatele. Vasul 1 ce conține soluția tensio-activă a fost mișcat cu viteză constantă ($2,2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$) pe verticală folosind un mecanism de ceasornic. S-a reperat cu ajutorul microscopului orizontal, prevăzut cu vernier, denivelarea hidrostatică h la care încetează mișcarea firelor de talc — provocată de scurgerea soluției. Tensiunile superficiale ale apei (σ_0) și soluțiilor (σ) s-au măsurat cu metoda bulei de gaz, folosind un manometru înclinat; eroarea a fost $0,2 \text{ dine cm}^{-1}$ ($0,4\%$).

Determinările s-au efectuat pe șase garnituri de baghete de diferite dimensiuni, pentru soluțiile apoase de alcool propilic ($0,66\%$ — $5,33\%$), alcool butilic ($0,20\%$ — $3,37\%$), alcool amilic ($0,081\%$ — $1,465\%$), acid propionic ($0,82\%$ — $8,11\%$) și acid caprilic ($0,0022\%$ — $0,0109\%$).

Discuția rezultatelor. În fig. 2 și 3 se dau în diagrame $P_s - P_h$ rezultatele obținute cu cele șase garnituri capilare — notate a, b, c, d, e, f — și soluții de alcool amilic. Se observă dependența liniară a presiunii superficiale P_s de presiunea hidrostatică P_h care oprește scurgerea prin canalele capilare. Panta dreptelor variază de la $13,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (garnitura „a”) la $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (garnitura „f”).

Se remarcă faptul că în fig. 2 dreptele $a - b$ trec prin origine conform ecuației :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{s}{l} \cdot hdg$$

în timp ce în fig. 3 apar ordonate la origine; ecuația dreptelor $c - f$ se scrie :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{s}{l} \cdot hdg + A$$

dacă h este în ambele ecuații diferența de nivel a lichidului din vasele 1 și 2 (fig. 1).

Existența ordonatei la origine se explică lesne. Garniturile $a - b$ au funcționat în situația redată în fig. 1 a; în schimb garniturile $c - f$ au fost ridicate apreciabil peste nivelul lichidului din vasul 2 (fig. 1b). Dacă h' este diferența dintre nivelul lichidului în vasul 2 și vârful garniturii de baghete, presiunea hidrostatică corespunzătoare este :

$$P'_h = h' dg$$

și cea totală :

$$P_h + P'_h = (h + h') dg$$

Or, proporționalitatea directă dintre presiunea superficială și cea hidrostatică opusă se referă evident la suma $P_h + P'_h$ și ecuația devine :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{s}{l} (h + h') dg$$

ordonata la origine fiind :

$$A = \frac{s}{l} h' dg$$

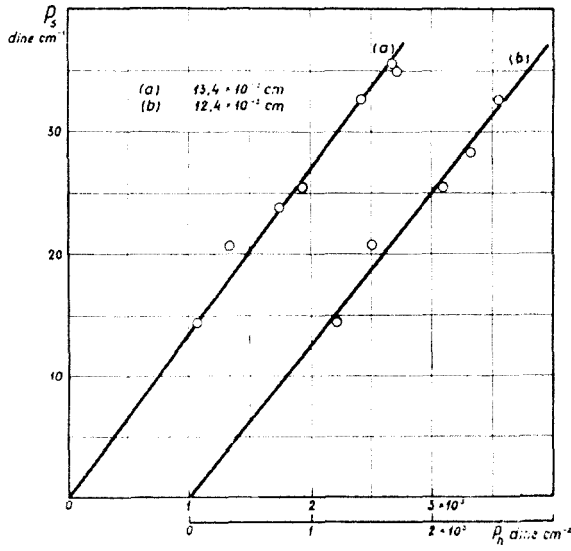


Fig. 2.

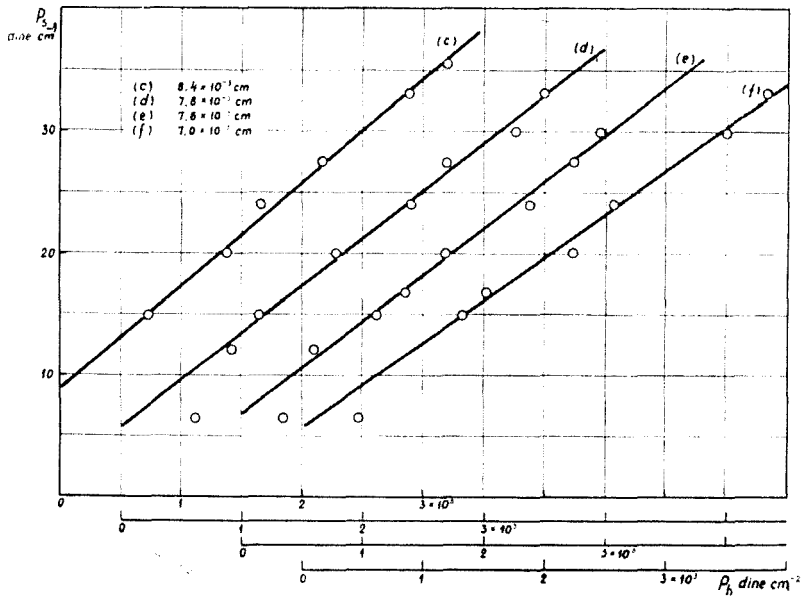


Fig. 3.

Se înțelege că soluțiile cu presiunea superficială sub valoarea ordonatei la origine nu pot învinge bariera hidrostatică $h'dg$ și în consecință nu vor traversa garnitura capilară, chiar dacă nivelul lichidului în vasele 1 și 2 este identic. Acest fapt a fost constatat experimental.

Pentru verificarea cantitativă a presupunerilor de mai sus, pentru garniturile „c” și „c'” s-au măsurat separat h și h' . Reprezentarea în coordonate $P_s - (P_h + P'_h)$ confirmă cele de mai sus (fig.4): se obțin drepte care trec prin origine și au pante sensibil egale cu ale dreptelor „c” și „c'” din fig.3.

Măsurătorile efectuate cu soluțiile unor termeni din seria omologă nu indică schimbarea pantei pentru o aceeași garnitură capilară.

Astfel în fig.5 se redau dreptele $P_s - P_h$ căpătate cu garnitura „f'” în cazul soluțiilor de alcool butilic și alcool propilic cu pantele $6,8 \cdot 10^{-3}$ cm respectiv $6,9 \cdot 10^{-3}$ cm. Concordanța cu rezultatul obținut la alcoolul amilic -- vezi fig.3 -- este bună.

Analog, garnitura capilară „c'” își conservă mulțumitor valoarea coeficientului unghiular prin trecerea de la soluțiile de alcool amilic ($7,6 \cdot 10^{-3}$ cm) -- vezi fig.3 -- la alcool butilic ($8,0 \cdot 10^{-3}$ cm) și alcool propilic ($7,6 \cdot 10^{-3}$ cm), după cum rezultă din fig.6. În seria acizilor alifatici, cu aceeași garnitură „c'” se capătă $s/l = 7,6 \cdot 10^{-3}$ cm pentru soluțiile de acid caprilic și $s/l = 8,0 \cdot 10^{-3}$ cm la acidul propionic (fig.6).

În cazul unor determinări cu alcool propilic, acid caprilic și acid propionic -- redate în fig. 6 -- s-au măsurat și valorile h' . În reprezentare P_s

$(P_h + P'_h)$ se obține o dreaptă unică ce trece prin origine (fig.7) cu panta $7,8 \cdot 10^{-3}$ cm, apropiată de a dreptei „c'” din fig.3 ($7,4 \cdot 10^{-3}$ cm) trasată pentru soluțiile de alcool amilic. Deși în cele patru cazuri s-au ales valori diferite pentru h' , concordanța poate fi considerată satisfăcătoare.

De altă parte, valorile experimentale medii h'_{exp} pot fi comparate cu cele calculate h'_{calc} din expresia ordonatei la origine. Datele cuprinse în tabel, referitoare la cele patru cazuri examinate mai sus, sînt concludente.

Tabelul nr. 1

| Soluții | h'_{exp} cm | h'_{calc} cu panta dreptei $P_s - P_h$ | h'_{calc} cu panta dreptei $P_s - (P_h + P'_h)$ |
|-----------------|------------------|--|---|
| alcool amilic | 0,98 | 0,91 | 0,94 |
| alcool propilic | 0,58 | 0,62 | 0,60 |
| acid caprilic | 0,76 | 0,80 | 0,78 |
| acid propionic | 0,55 | 0,51 | 0,55 |

Pentru punctele experimentale incluse în fig. 7, coeficientul unghiular calculat este $(7,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ cm, eroarea relativă fiind 5,4%. Ținînd cont de eroarea relativă coborîtă (0,4%) cu care s-a măsurat tensiunea superficială, dispersia punctelor experimentale trebuie atribuită în primul rînd impreciziei cu care se observă mișcarea firelor de talc.

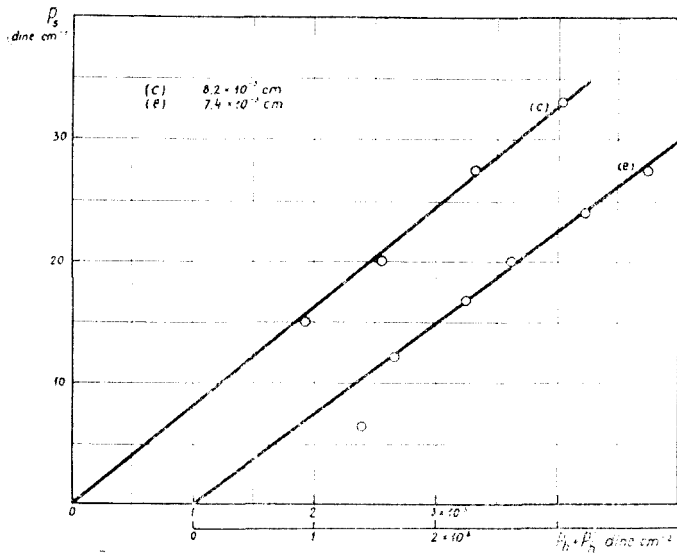


Fig. 4.

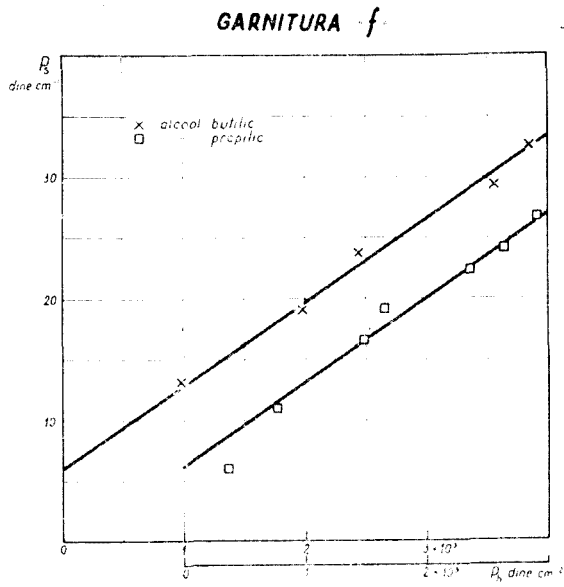


Fig. 5.

GARNITURA - e -

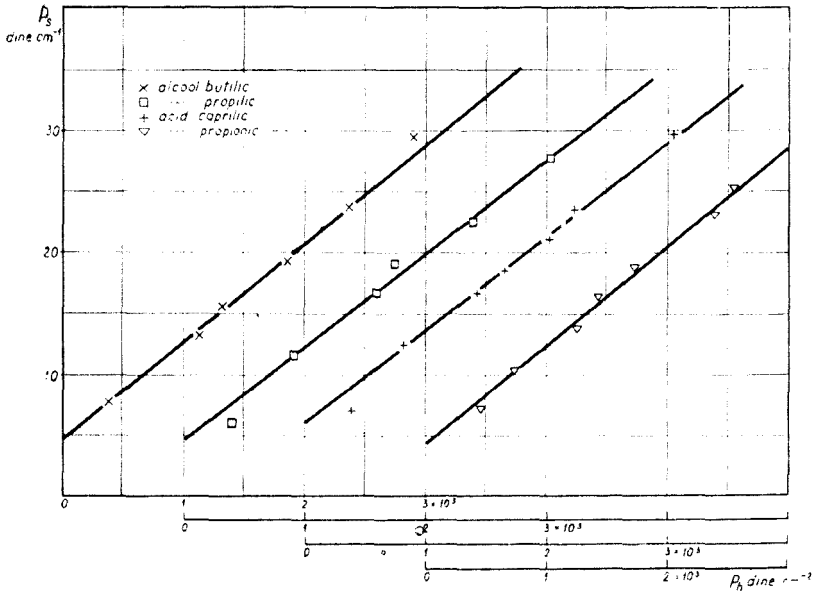


Fig. 6.

GARNITURA - e -

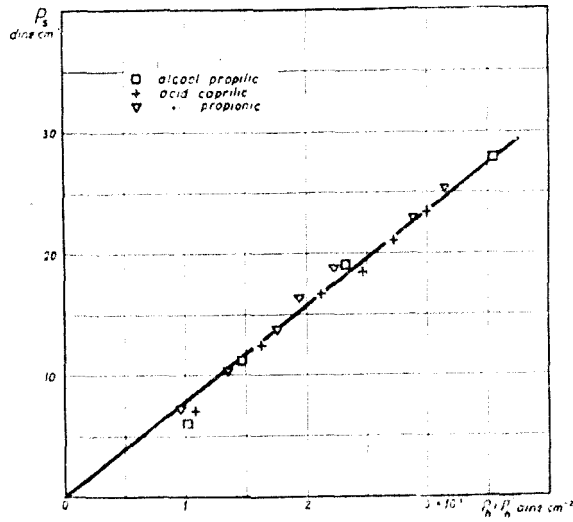


Fig. 7.

Trebuie remarcat totuși că la dispersia punctelor apar anumite regularități a căror confirmare prin alte metode ar putea aduce date noi în problema tratată. În adevăr, fapt semnalat și în nota precedentă, devierile de la dreaptă sînt - de obicei - de un sens la presiuni superficiale mici și de sens opus la concentrații mai ridicate, ceea ce se concretizează printr-o ușoară încurbare în reprezentare $P_s - P_h$, vizibilă pe unele din diagramele redată.

Concluzii. Factorul de proporționalitate (geometric), dintre presiunea superficială și presiunea hidrostatică opusă la care se oprește scurgerea soluțiilor prin canale capilare deschise, se modifică dacă se folosesc garnituri capilare de diferite dimensiuni. Acest factor nu depinde, practic, de substanța superficial activă cercetată.

Dacă vârful garniturii capilare este ridicat peste nivelul solventului pur (vasul 2, fig. 1b), datorită barierei hidrostatice suplimentare pe care trebuie să o învingă soluția tensioactivă, dreptele $P_s - P_h$ prezintă ordonată la origine.

Datele experimentale concordă satisfăcător cu ecuația propusă anterior [1].

Elucidarea completă a problemei factorului geometric, ca și aceea a devierii unor puncte experimentale de la dreaptă, necesită utilizarea unui indicator superficial mai precis decît talcul și microfotografierea coloanelor capilare lichide. Chestiunea va fi abordată într-o notă următoare

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. E. Clifu, I. Cădăriu, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai” Chimia, ser. I, fasc. 2, 19-24, 1961.

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (II)

Равновесие поверхностное давление-гидростатическое давление

(Резюме)

Исследуется экспериментально равновесие поверхностное давление — гидростатическое давление при течении поверхностноактивных растворов через открытые капиллярные каналы (желобы) различных размеров.

Установлено, что при изменении размера капиллярных каналов изменяется коэффициент пропорциональности (геометрический) между поверхностным давлением и противодействующим гидростатическим давлением, при котором останавливается сток раствора.

Практически, этот коэффициент не зависит от исследуемого поверхностноактивного вещества.

Если излом капиллярного канала поднимается за уровень чистого растворителя (рис. 1 б), благодаря дополнительному гидростатическому барьеру который должен преодолеть поверхностноактивный раствор, прямые поверхностное давление — гидростатическое давление представляют ординату в начале координат.

Экспериментальные данные находятся в согласии с ранее предложенным уравнением [1].

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES TENSIO-
ACTIVES (II)*L'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique*

(R é s u m é)

L'auteur a soumis à la recherche expérimentale l'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique dans le cas d'écoulement des solutions tensio-actives vers le solvant pur, à travers des canaux capillaires ouverts (auges) de différentes dimensions.

On constate que, par suite de la modification des dimensions des garnitures capillaires, il se produit aussi une modification du facteur de proportionnalité (géométrique) entre la pression superficielle et la pression hydrostatique opposée, pour laquelle s'arrête l'écoulement de la solution. Pratiquement, ce facteur ne dépend pas de la substance tensio-active examinée.

Quand le sommet de la garniture capillaire est haussé au-dessus du niveau du solvant pur, les droites pression superficielle — pression hydrostatique présentent une ordonnée à l'origine, par suite de la barrière hydrostatique supplémentaire que la solution tensio-active doit vaincre.

Les données expérimentales correspondent à l'équation proposée à l'avance [1].

DESPRE MECANISMUL TREGERII LATEXURILOR DE COPOLIMER
ACRILAT DE ETIL - ACID ACRILIC ÎN SOLUȚIE OMOGENĂ (I)

Trecerea latexurilor în soluție sub influența EtOH

de

RUDITA KERTÉSZ-MUREȘAN și ELENA KACSÓ

În literatura de patente [1] se amintește o proprietate interesantă și practic importantă a latexurilor de tip Corialgründ (copolimer al acrilatului de etil cu 7% acid acrilic) denumită „îngroșabilitate” (Verdickbarkeit). Prin adăugare de alcool la latexul alcalinizat cu NaOH sistemul devine transparent și foarte viscos. Ne-am propus să studiem cantitativ acest fenomen și să încercăm a-i explica mecanismul.

Drept obiect de studiu am folosit dispersii de 20% obținute prin copolimerizarea în emulsie, în condiții identice, a acrilatului de etil și acidului acrilic, folosind proporțiile molare arătate în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Compoziția molară și raportul molar al amestecului de monomeri acrilat de etil - acid acrilic folosit pentru obținerea probelor de latex A,B,C,D,E și F în comparație cu raportul molar dintre acid și ester în copolimerul format la începutul conversiei $\left(\frac{m. acid}{m. ester}\right)_{polim}$

| Latex | m. ester | m. acid | $\frac{m. acid}{m. ester}$ | $\left(\frac{m. acid}{m. ester}\right)_{polim}$ |
|-------|----------|---------|----------------------------|---|
| A | 11,9 | 0,000 | — | — |
| B | 11,6 | 0,447 | 0,038 | 0,124 |
| C | 11,3 | 0,895 | 0,079 | 0,251 |
| D | 11,0 | 1,340 | 0,122 | 0,377 |
| E | 10,7 | 1,785 | 0,166 | 0,505 |
| F | 9,8 | 3,350 | 0,338 | 0,985 |

Având în vedere că, constantele de copolimerizare a acrilatului de metil cu acrilatul de etil sînt identice ($r_1 = 1 \pm 0,1$; $r_2 = 1 \pm 0,1$) [2], în cazul copolimerizării acidului acrilic cu acrilat de etil ne putem folosi, pentru orientare, de constantele stabilite de S a b b i o n i [3] pentru acid acrilic-acrilat de metil: $r_1 = 0,3 \pm 0,5$, $r_2 = 2,5 \pm 1$. Aceasta înseamnă, că în prima fază a polimerizării, copolimerii noștri vor fi mai bogați

în acid decât amestecul inițial de monomeri. Tabelul nr. 1 conține raporturile molare dintre acid și ester în amestecurile de monomeri și copolimerii inițiali din latexurile studiate. Se poate observa că valoarea celor din urmă e de cca. 3 ori mai ridicată. Cum conversia e de aproximativ 80%, copolimerul global e mai bogat în acid decât amestecul inițial de monomeri, iar macromoleculele formate sînt cu atît mai sărace în acid cu cît s-au format la o conversie mai înaintată.

Latexurile cu concentrațiile inițiale de acid de peste 10% nu au o stabilitate agregativă atît de însemnată ca latexurile A, B, C și D. În timp ce latexurile A, B, C, D nu prezintă nici o sedimentare timp de un an, la latexurile E și F apare un coagulat ce înglobează pînă la 10% din copolimer. Acest fapt se explică, probabil, prin aceea că, odată cu îmbogățirea copolimerului în acid acrilic, crește solubilitatea lui în apă și particulele cresc pe calea „recondensării” copolimerului.

S-a constatat că prin adăugare de alcool la latexul nealcalinizat are loc o coagulare parțială sau totală. Dacă latexul se alcalinizează pînă la $\text{pH} > 8$ și treptat, sub agitare, i se adaugă alcoolul, turbiditatea descrește și apoi practic dispare. Cantitatea de EtOH necesară pentru dispariția turbidității, pentru aceeași concentrație de polimer și același volum total de fază apoasă descrește cu conținutul în acid acrilic al copolimerului și nu depinde de concentrația hidroxidului mai mare decât cea necesară pH-ului 8 (cel puțin pentru excese mici de hidroxid față de concentrația necesară realizării pH-ului 8). Cantitatea de EtOH necesară pentru „îngroșare” crește cu concentrația copolimerului în sistem la o probă de latex dată.

Pe baza încercărilor preliminare se poate considera că fenomenul de „îngroșare” constă în trecerea dispersiei ultramicroheterogene în soluție macromoleculară omogenă. Solvirea copolimerului cu grupări acide saponificate are loc în amestec de solvenți, în care solventul este EtOH și nesolventul apa. Cu cît numărul grupărilor carboxilice în macromoleculă este mai mare, solvirea are loc într-un amestec de solvenți mai bogat în apă. După cum arată însă studiul proprietăților reologice, procesul de solvire nu decurge în mod simplu, ci este însoțit de fenomene secundare, legate de schimbările survenite în forma macromoleculilor, odată cu variația gradului de disociere a grupelor ionogene, precum și de legăturile de hidrogen ce se formează între macromolecule.

a) Proprietățile reologice ale latexurilor „îngroșate”.

Studiul proprietăților reologice s-a efectuat cu ajutorul reo-viscometrului Höppler. Pentru a stabili influența concentrației în acid acrilic a copolimerului asupra proprietăților reologice s-au efectuat măsurători cu două serii de latexuri α și β . În ambele serii s-a asigurat constanța concentrației copolimerului precum și a raportului dintre EtOH și apă, după cum rezultă din tabelul nr. 2.

Toate probele s-au dovedit a fi lichide newtoniene, a căror vîscozitate aparentă scade sensibil cu tensiunea deformatoare, fără a prezenta

însă o tensiune limită de deplasare. În fig. 1 este redată variația vitezei de deformare și a viscozității aparente cu tensiunea deformatoare pentru câteva latexuri din seria β .

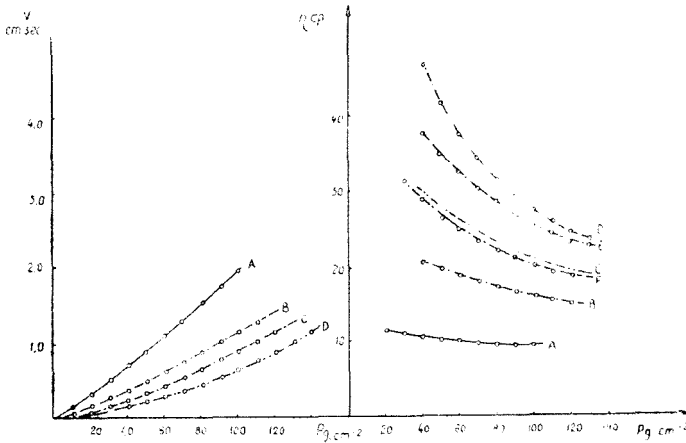


Fig. 1. Variația vitezei de deformare și a viscozității aparente cu tensiunea, la latexele A, B, C, D, E și F, „îngroșate” cu EtOH (4 ml latex 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml EtOH).

Asemenea curbe reologice pot fi descrise de ecuații de tipul:

$$v = Kp^m \text{ unde } m > 1$$

spre deosebire de lichidele newtoniene pentru care $v = kp$ și conform datelor aparatului $k = 0,1845/\tau_1$.

Într-adevăr, la toate probele seriilor α și β reprezentând $\log v$ în funcție de $\log p$ am obținut drepte riguroase. Câteva exemple din seria β sînt redată în fig. 2.

Întrucît coeficientul de viscozitate calculat cu ajutorul datelor de calibrare a aparatului nu caracterizează amestecul dat, ca proprietăți reologice caracteristice probelor individuale s-au folosit coeficienții unghiulari ai dreptelor ($m = \text{tg } \alpha$) și ordonatele la origine ($\log K = n$).

În tabelul nr. 2 sînt redată valorile parametrilor $-n$ și $\text{tg } \alpha$ pentru seriile α și β .

Diferența dintre seria α și β — întrucît raportul dintre apă și EtOH

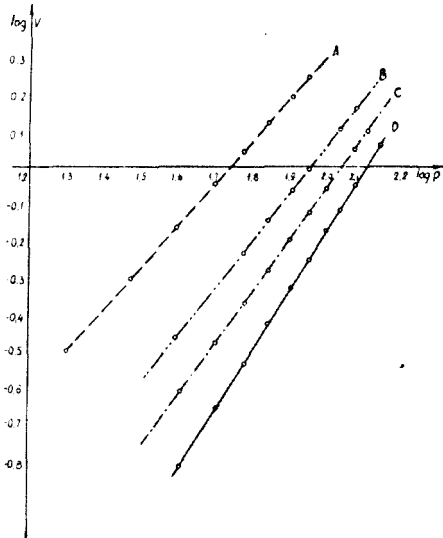


Fig. 2. Dependența $\log p - \log v$ pentru latexele A, B, C și D „îngroșate” cu EtOH (Seria β).

Tabelul nr. 2

Variația parametrilor reologici a sistemelor „îngroșate” în funcție de concentrația acidului acrilic în copolimer pentru seria α (4 ml latex 5%, 3 ml NaOH n/10,24 ml EtOH) și β (4 ml latex, 1 ml NH₄OH conc. 10 ml EtOH)

| | α | | | | | | β | | | | | |
|-------|----------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------|
| | A | B | C | D | E | F | A | B | C | D | E | F |
| t_g | 1,11 | 1,19 | 1,26 | 1,50 | 1,28 | 1,26 | 1,13 | 1,32 | 1,39 | 1,58 | 1,45 | 1,39 |
| n | 1,61 | 1,88 | 2,10 | 2,62 | 2,22 | 2,16 | 1,96 | 2,48 | 2,82 | 3,32 | 3,03 | 2,81 |

este constant (58,3 % EtOH) — se datorește în primul rând diferenței de concentrație a polimerului (0,55 % respectiv 1,33 %).

Se vede că atât t_g și n cresc cu îmbogățirea polimerului în acid acrilic pînă la proba D, unde trecînd printr-un maxim ele scad din nou.

Cauza anomaliilor viscozității trebuie căutată în formarea unor structuri secundare. Structura soluției apoase a acidului poli-acrilic a fost studiată de K a r g h i n [4,5] cu microscop electronic. El a stabilit că în condițiile unei disocieri slabe (acid, sare de Ba) macromoleculele din soluție sînt încolăcite, au formă globulară și structura secundară constă în agregarea acestor globule. În cazul unei disocieri înaintate (sare de Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺) macromoleculele au formă îndreptată, rigidă, care se asociază paralel în fibrile. Structura secundară se formează prin împletirea fibrelor. În seria noastră, în stare „îngroșată”, de soluție, proba A trebuie să aibă o structură apropiată de cea globulară. Treptat, pe măsura creșterii numărului grupelor ionogene, macromoleculele devin mai rigide, structura dobîndînd un caracter fibrilar tot mai pronunțat ceea ce atrage după sine intensificarea proprietăților reologice. Existența maximumului pentru proba D prezintă o analogie cu constatarea făcută de L i p a t o v și colab. [6] în cazul soluțiilor apoase de acid polimetacrilic. Studiînd influența gradului de saponificare asupra coeficientului de temperatură a viscozității soluțiilor, autorii au arătat că structurarea sistemului este maximă pentru un grad de neutralizare de 25 %.

În seria noastră de sisteme „îngroșate” caracterelor structurale sînt cele mai accentuate la o încălzire electrică optimă, cînd moleculele sînt suficient de rigide, îndreptate, dar forțele electrostatice de repulsie intermoleculare încă nu sînt prea mari.

b) Variația proprietăților reologice în cursul procesului de trecere latex-soluție.

Studiul proprietăților sistemelor la diferite etape de îngroșare ni s-a părut deosebit de interesant, deoarece permite urmărirea procesului de solvire a copolimerului, a trecerii latexului în sistem omogen.

Pentru a menține constantă concentrația copolimerului s-a lucrat cu aceeași cantitate de latex inițial, același volum final, variîndu-se doar raportul dintre apă și EtOH (4 ml latex 5%, 4 ml NH₄OH conc. 10 ml apă — EtOH).

S-a constatat, că prin „îngroșare” viscozitatea aparentă a sistemelor crește pînă la 50 de ori. Curbele reologice sînt de forma $v = Kp^m$ nu numai în domeniul de soluție macromoleculară ci și în domeniul de dispersie heterogenă, în schimb în zona de tranziție curbele reologice au

un aspect neîntîlnit la alte sisteme. După cum arată exemplele de pe fig. 3 și 4, ele prezintă un punct de inflexiune, constînd dintr-o ramură convexă și una concavă față de axa p .

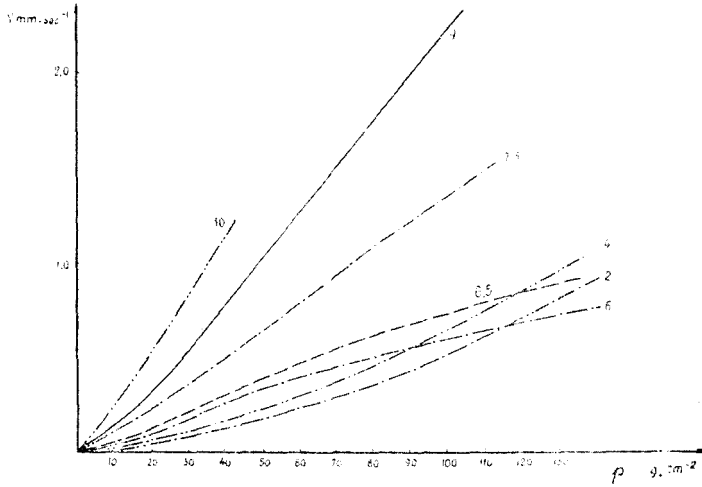


Fig. 3. Variația vitezei de deplasare cu tensiunea, pentru latexul D la diferite etape de „ingroșare” cu EtOH. Compoziția probelor: 4 ml latex D 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + EtOH): 2, 2 ml H_2O , 4, 4 ml H_2O , 6, 6 ml H_2O , 6,5, 6,5 ml H_2O , 7,5, 7,5 ml H_2O , 9, 9 ml H_2O , 10, 10 ml H_2O .

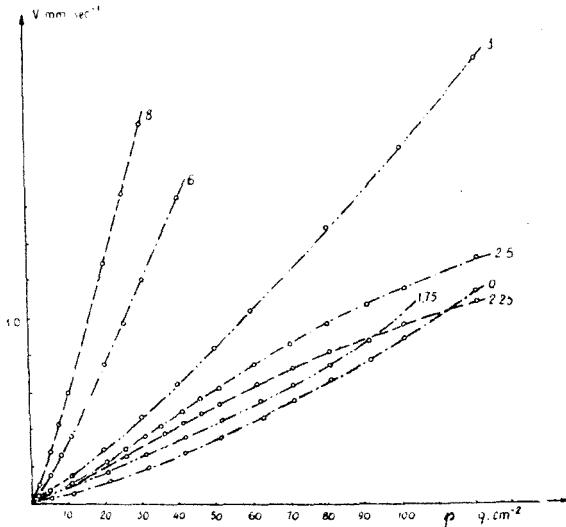


Fig. 4. Variația vitezei de deplasare cu tensiunea, pentru latexul C la diferite etape de „ingroșare” cu EtOH. Compoziția probelor: 4 ml latex C 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + EtOH): 0, 0 ml H_2O , 1,75, 1,75 ml H_2O , 2,25, 2,25 ml H_2O , 2,5, 2,5 ml H_2O , 3, 3 ml H_2O , 6, 6 ml H_2O , 8, 8 ml H_2O .

Viscozitatea aparentă (invers proporțională cu tangenta la curbă) scade cu p pînă la o valoare limită, după care crește cu viteza de deplasare.

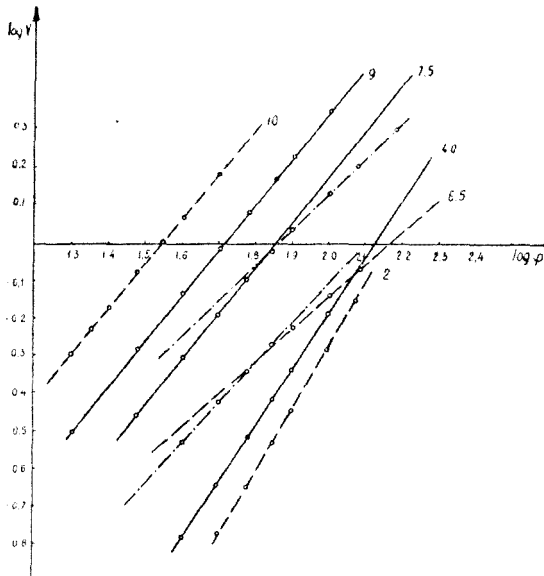
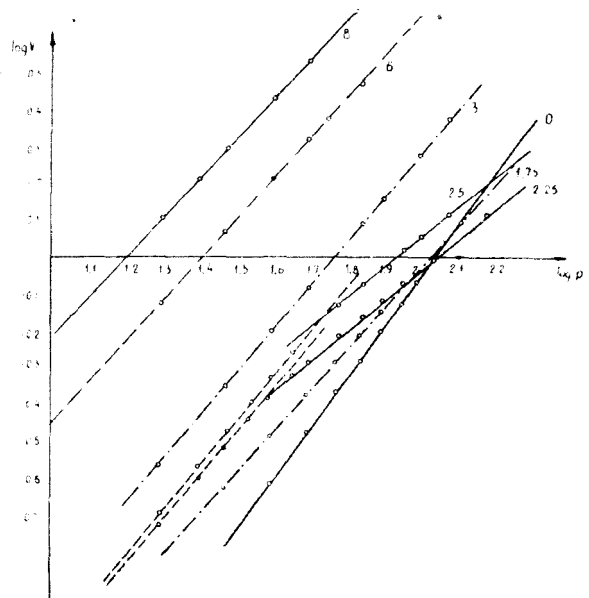


Fig. 5. Dependenta $\log p - \log v$ pentru latexul D la diferite etape de „ingroșare” cu EtOH. Compoziția probelor corespunde celor din fig. 3.

e în concordanță cu constatarea anterioară, după care copolimerul mai bogat în acid acrilic se solvă în amestec mai sărac în EtOH. Zona de trecere se caracterizează prin dedublarea curbelor și este însoțită de o turbiditate minimă a sistemelor. După reunirea curbelor, amestecurile rămân aproape complet transparente.

Se vede că aceeași alură deosebită a curbelor se regăsește la ambele latexuri. Mai mult decât atât, ambii parametri n și $\lg \alpha$ variază cu totul analog.

Fig. 6. Dependenta $\log p - \log v$ pentru latexul C la diferite etape de „ingroșare” cu EtOH. Compoziția probelor corespunde celor din fig. 4.



Prin reprezentare în coordonate logaritmice, pentru sistemele de tranziție se obțin două drepte, care se întretaie. Cîteva exemple sînt redate în fig. 5 și 6.

În domeniul de tranziție se pot deci determina cîte două valori $\lg \alpha$ și n , una mai mică în valoarea absolută pentru tensiuni mari, alta, mai mare, pentru tensiuni mici.

Pe fig. 7 și 8 sînt redate variațiile mărimilor $\lg \alpha$ și $-n$ în cursul „ingroșării” latexelor C și D în condițiile amintite.

Se observă, că zonei de trecere pentru latexul D îi corespunde o concentrație mult mai mică de EtOH decît pentru latexul C, ceea ce

Ne-am pus întrebarea, dacă alura neașteptată a curbelor nu se datorește cumva (cel puțin parțial) faptului că vîscozitatea amestecurilor binare apă-alcool prezintă un maxim de 2,9 cP la cca. 40 % de greutate alcool, față de vîscozitățile componentilor puri de 1 cP pentru apă și 1,2 cP pentru EtOH. Această exaltare a vîscozității se datorește legăturilor de hidrogen complexe ce iau naștere între cele două feluri de molecule. Pe baza analogiei curbelor $tg\alpha$ și $-n$ a celor două latexuri C și D, putem conchide că alura curbelor nu este o consecință a neaditivității vîscozității solvenților, deoarece zona de tranziție (de dedublare) pentru latexul C coincide, iar pentru latexul D este departe de maximul vîscozității amestecului de solvenți.

Fără îndoială însă legăturile multiple de hidrogen ce pot lua naștere în sistemele noastre între apă — EtOH — macromolecule, contribuie la formarea

unor structuri secundare și influențează sensibil proprietățile reologice. Prin intermediul moleculelor de apă se pot asocia de exemplu mai

multe macromolecule ce conțin grupări carboxilice. Edelson și Fuoss [7] au constatat că vîscozitatea intrinsecă a soluțiilor apoase de poli-acrilat de Na este mult superioară celor în metanol, fapt explicat prin caracterul bifuncțional al apei din punct de vedere al legăturilor de hidrogen, ceea ce permite legarea ionilor de poli-acrilat prin intermediul moleculelor de apă.

În fig. 9 se poate urmări mersul vîscozității aparente (η) și relative (η/η_0) pentru tensiuni deformatoare de 30 și 100 g/cm².

Nu putem exclude însă o variație a interacțiunii sol-

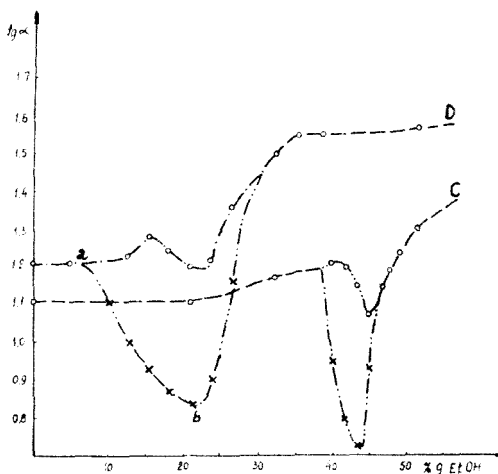


Fig. 7. Variația coeficientului unghiular $tg\alpha$ cu concentrația EtOH pentru latexurile C și D. Compoziția probelor: 4 ml latex 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + EtOH).

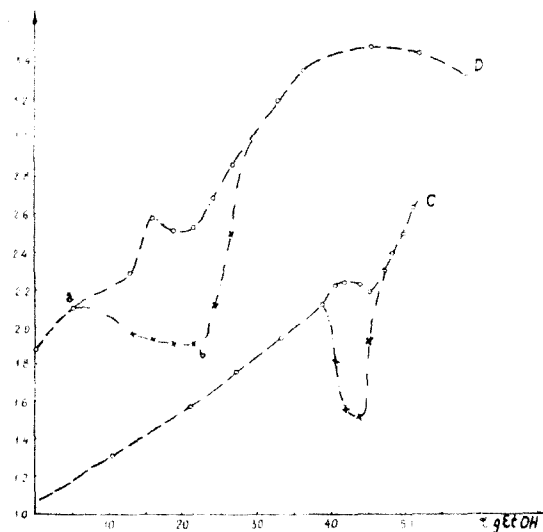


Fig. 8. Variația parametrului $-n$ cu concentrația EtOH pentru latexurile C și D.

venților în prezența copolimerului, de aceea mărimea vîscozității mediului η_0 determinată pentru solvenți puri poate fi folosită doar cu rezerve. Pentru a nu ajunge la concluzii eronate, curbele vîscozității relative trebuie discutate alături de cele ale vîscozității aparente. Se poate vedea însă că ele au aceeași alură.

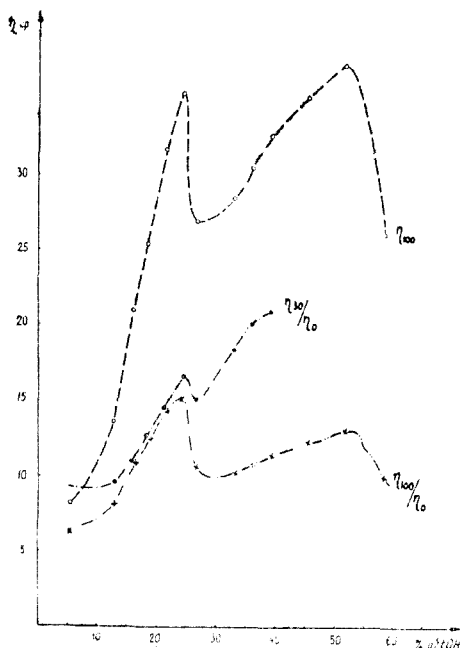


Fig. 9. Variația vîscozității aparente și relative pentru latexul D cu concentrația EtOH pentru tensiunile deformatoare de 30 și 100 g/cm².

Interpretarea rezultatelor.

Pe baza datelor experimentale și ținînd cont de rezultatele altor cercetări [4, 5, 6, 7] se poate presupune că trecerea latexului în soluție sub influența EtOH decurge în felul următor:

Faza premergătoare solvirii constă în umflarea particulelor de copolimer în EtOH, ceea ce are ca urmare creșterea particulelor geliforme, intensificarea structurii supramicelare, creșterea parametrilor reologici $tg \alpha$ și $-n$, precum și a vîscozității aparente. Faptul că, densitatea optică scade cu concentrația EtOH, nu contrazice presupunerea de mai sus. Influența creșterii dimensiunii particulelor nu poate compensa efectul diminuării însemnate a indicelui de refracție.

În punctul *a* (la concentrația EtOH corespunzătoare bifurcării curbelor $tg \alpha$ și $-n$) începe solvirea, apar alături de particulele de copolimer umflate primele macromoleculi. Macromoleculi care se solvă primele sînt cele mai solubile în apă, cele mai bogate în grupări carboxilice saponificate. Ele au formă asimetrică, fibrilară, și sînt rigide. Între ele se exercită forțe electrostatice de repulsie intermoleculare puternice, ceea ce împiedică formarea structurilor secundare. Se pare că din această cauză ele se asociază și manifestă caractere structurale — foarte slabe de altfel — doar la tensiuni deformatoare relativ mari. Structura supramicelară slăbește sensibil, cea a fibrelor crește slab cu tensiunea. Astfel coexistența macromoleculilor fibrilare cu sarcină electrică însemnată și a particulelor de copolimer umflate ar cauza dedublarea curbelor $tg \alpha$ și $-n$, precum și fenomenul neobișnuit de variație în două sensuri a vîscozității aparente cu tensiunea deformatoare. Variația vitezei de deplasare cu tensiunea, în zona tensiunilor mici, se datorește numai structurii formate din particule de copolimer umflate, iar la tensiuni mari această structură este treptat distrusă, în schimb apare o oarecare orientare regulată a fibrelor macromoleculare.

În zona $a-b$ (dacă b reprezintă minimumul curbei $t_g \alpha$ și $-n$) numărul particulelor de copolimer scade, iar numărul macromoleculilor solvite crește brusc cu concentrația EtOH. De aceea, deși viscozitatea aparentă continuă să crească, structura supramicelară devine tot mai tixotropă, mai puțin rezistentă la tensiuni mari. Parametrii reologici scad brusc la tensiune mare. În punctul d solvirea s-a terminat, avem de a face cu o soluție macromoleculară omogenă structurată. Structurarea macromoleculilor se intensifică pe măsura diminuării disociației, în urma creșterii concentrației EtOH. Dacă între a și b mersul curbelor este determinată de structura supramicelară în continuă slăbire, în punctul b structura supramicelară încă foarte slabă a ajuns să o compenseze pe cea supramicelară iar în zona $b-d$ această structură în dezvoltare determină deja mersul crescător al curbelor.

Intensificarea structurii supramoleculare începe (în jurul punctului b) datorită faptului că ultimele macromolecule solvite, fiind mult mai sărace în acid decât primele, de la momentul solvirii sînt deja mai elastice, mai puțin rigide, mai apte pentru legături de hidrogen intermoleculare. Vîscozitatea este totuși minimă în acest domeniu, noua structură fiind încă foarte slabă față de cea supramicelară, care s-a distrus. Pe măsura creșterii concentrației EtOH și a diminuării disociației, forțele electrostatice de repulsie intermoleculare slăbesc la toate macromoleculele, structura se intensifică tot mai mult. Atît viscozitatea cît și parametrii reologici cresc paralel cu concentrația EtOH începînd de la punctul b pînă la o valoare maximă după care ele descresc din nou. Existența acestui maxim poate fi explicată prin două cauze: pe de o parte condițiile optime pentru structurare sînt asigurate atunci, cînd forțele electrostatice de repulsie au slăbit suficient, dar macromoleculele nu și-au pierdut încă forma alungită, pe de altă parte prin scăderea concentrației apei condițiile devin tot mai puțin favorabile legăturilor de hidrogen intermoleculare prin intermediul apei. De altfel chiar amestecul binar de apă-EtOH prezintă o exaltare maximă a vîscozității pentru o compoziție determinată de cca. 3 moli apă la 1 mol EtOH.

În concluzie, pînă la punctul a sistemul e caracterizat de structură supramicelară, punctul a reprezintă începutul solvirii. În punctul b solvirea a avut loc în mare parte, un număr foarte redus de micle coexistă cu macromoleculele apărute. Structura supramicelară în continuă distrugere în acest punct e compensată de cea supramoleculară la început de dezvoltare. Astfel acest sistem prezintă cele mai scăzute caracteristici structurale. În punctul d solvirea e terminată și avem de a face cu o soluție macromoleculară structurată.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAPHIE

1. B.I.O.S. Trip. nr. 2788, 1946.
2. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark, *Copolymerization*, New-York, 1952.
3. F. Sabbioni, „Ricerca scient'”, **25**, Suppl., 59 [1955].
4. V. A. Karghin, N. F. Bakeev, „Koll. журн.” **19**, 133 [1957].
5. V. A. Karghin, A. I. Kitaigorodski, G. L. Slonimski, „Koll. журн.” **19**, 131 [1957].
6. S. Lipatov, P. I. Zubov, E. A. Andriuşcenko, „Koll. журн.”, **21**, 598 [1959].
7. D. Edelson, R. M. Fuoss, „J. Amer. Chem. Soc.”, **72**, 1838 [1950].

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕХОДА ЛАТЕКСОВ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛАКРИЛАТ-АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА В ГОМОГЕННЫЙ РАСТВОР (I)

Переход латексов в раствор под влиянием EtOH

(Резюме)

Изучается явление „утолщения” латексов сополимера этилакрилат-акриловая кислота под влиянием EtOH и устанавливается, что оно состоит в переходе микрогетерогенной дисперсии в гомогенный раствор, путем растворения сополимера в смеси растворителей: вода-EtOH.

После изучения изменения реологических свойств в течение перехода латекс — раствор, а также в зависимости от концентрации акриловой кислоты в сополимере, устанавливается, что в переходной зоне от коллоидальных мицелл к макромолекулам системы обладают необычными реологическими свойствами. У этих систем кажущаяся вязкость сначала снижается с напряжением, потом снова повышается. Используя в качестве реологических характеристик параметры логарифмических прямых: скорость деформации-напряжение и изображая их изменение в зависимости от концентрации EtOH, устанавливается, что в переходной зоне кривые разветвляются, а после растворения снова объединяются. Одновременно, кажущаяся вязкость, при определенном напряжении, проходит через два максимума.

На основе экспериментальных данных выводятся заключения относительно механизма процесса растворения и развития сверхмолекулярной структуры за счет связей водорода.

LE PASSAGE DES LATEX DE COPOLYMÈRE ACRYLATE D'ÉTHYLE-ACIDE ACRYLIQUE EN SOLUTION HOMOGÈNE (I)

Passage des latex en solution sous l'influence d'EtOH

(Résumé)

On étudie le phénomène d'„épaississement” des latex de copolymère acrylate d'éthyle-acide acrylique sous l'influence d'EtOH et l'on constate qu'il consiste dans le passage de la dispersion microhétérogène en solution homogène, par dissolution du copolymère dans un mélange de solvants: eau-EtOH.

En étudiant la variation des propriétés rhéologiques au cours du passage latex-solution, ainsi qu'en fonction de la concentration de l'acide acrylique en copolymère, on constate que, dans la zone de transition des micelles colloïdales aux macromolécules, les systèmes jouissent

de propriétés rhéologiques inhabituelles. Dans ces systèmes la viscosité apparente décroît d'abord avec la tension déformante, puis croît de nouveau. En utilisant comme caractéristiques rhéologiques les paramètres des droites logarithmiques : vitesse de déformation-tension, et en représentant leur variation selon la concentration de l'EtOH, on constate que dans la zone de transition les courbes bifurquent et que, après la dissolution, elles se réunissent de nouveau. En même temps, la viscosité apparente pour une tension donnée passe par deux maxima.

Les données expérimentales permettent de tirer des conclusions touchant le mécanisme du processus de dissolution et de développement de la structure supramoléculaire aux dépens des liaisons d'hydrogène.

DESPRE MECANISMUL, TREGERII LATEXURILOR DE COPOLIMER ACRILAT DE ETIL — ACID ACRILIC ÎN SOLUȚIE OMOGENĂ (II)

Trecerea latexurilor în soluție sub influența acetonei și dioxanului.

de

IUDITA KERTÉSZ-MUREȘAN și ELENA KAČSO

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că fenomenul de „îngroșare” a latexurilor alcalinizate, sub influența EtOH constă în esență în solvirea particulelor de copolimer din latex în amestec de solvenți, ce conține un solvent al poliesterului miscibil cu apa. Avînd în vedere că fenomenul reprezintă pe de o parte importanță practică pentru tehnica acoperirilor cu poliacrilat (în special pentru industria de pielărie), pe de altă parte contribuie la cunoașterea mecanismului trecerii sistemelor microheterogene de electroliți macromoleculari în soluții omogene, ne-am propus să studiem alături de EtOH și influența altor doi solvenți miscibili cu apa. Am ales acetona și dioxanul, care s-au dovedit a solvi foarte bine atît poli-acrilatul, cît și acidul poli-acrilic polimerizat de noi în emulsie.

Dacă mecanismul presupus de noi e valabil, „îngroșarea” trebuie să aibă loc și sub influența acestor solvenți. Preparînd aceeași serie de sisteme: 4 ml latex 5 %, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + solvent) pentru latexurile de copolimeri cu concentrații diferite în acid acrilic (compoziția latexurilor A, B, C, D, vezi nota I), am determinat orientativ compoziția (în procente de greutate a solventului) pentru care turbiditatea caracteristică sistemului microheterogen dispăre. Rezultatele redată în tabelul nr. 1 arată că solvirea are loc sub acțiunea tuturor solvenților studiați, dar în amestec cu atît mai bogat în solvent, cu cît constanta lui dielectrică este mai mică.

Tabelul nr. 1

Concentrația solventului în % de greutate, la care dispăre turbiditatea latexelor A, B, C și D
4 ml latex 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10, 16, 24 ml (apă + solvent)

| Latex | % EtOH | % Acetonă | % Dioxan |
|-------|--------|-----------|----------|
| A | 58,4 | 71,1 | 83,0 |
| B | 54,7 | 63,5 | 79,8 |
| C | 51,7 | 58,5 | 76,6 |
| D | 39,6 | 48,6 | 62,0 |

Acest fapt este în acord cu constatările noastre anterioare. Cu cât solventul constituie un mediu mai bun de disociere pentru grupările ionogene, cu atât copolimerul se poate solvi într-un amestec mai bogat în apă.

Influența concentrației copolimerului în acid acrilic asupra proprietăților reologice a sistemelor „îngroșate” este analogă pentru cei trei solvenți. Parametrii reologici $tg \alpha$ și $-n$ [1] pentru latexurile A, B, C, D, „îngroșate” sub influența celor trei solvenți sînt redată în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Variația parametrilor reologici ai latexurilor „îngroșate” cu EtOH, acetonă și dioxan cu concentrația acidului acrilic în copolimer

| Solvent | Parametru | A | B | C | D | Conc. solvent % | Conc. polimer % |
|---------|-------------|------|------|------|------|-----------------|-----------------|
| EtOH | $-n$ | 1,96 | 2,48 | 2,82 | 3,32 | 58,3 | 0,133 |
| | $tg \alpha$ | 1,13 | 1,32 | 1,39 | 1,58 | | |
| Acetonă | $-n$ | 1,28 | 1,65 | 1,84 | 2,07 | 71,6 | 0,954 |
| | $tg \alpha$ | 1,09 | 1,16 | 1,26 | 1,36 | | |
| Dioxan | n | 1,36 | 1,64 | 1,78 | 1,95 | 83,2 | 0,690 |
| | $tg \alpha$ | 1,05 | 1,12 | 1,15 | 1,19 | | |

Deși parametrii referitori la diferiți solvenți nu se pot compara (compoziția fiind constantă numai pentru același solvent) din variația analogă a parametrilor se poate constata că, structura supramoleculară este pentru toți solvenții cu atât mai puternică, cu cât copolimerul e mai bogat în acid acrilic (cel puțin în intervalul studiat).

Proprietățile reologice în procesul de trecere latex-soluție.

Ne-a interesat înainte de toate în ce măsură se regăsesc la sistemele solvite cu acetonă sau dioxan interesantele proprietăți reologice observate în legătură cu EtOH. Preparînd din latex C o serie de sisteme cu compoziția 4 ml latex 5 %, 1 ml NH_4OH conc., 16 ml (acetonă+apă) și o altă serie cu compoziția 4 ml latex 5 %, 1 ml NH_4OH conc., 24 ml (dioxan + apă) — raportul dintre solvent și apă variîndu-se treptat — s-a măsurat cu rheovîscometru Höppler viteza de deplasare în funcție de tensiunea deformatoare. Am constatat că toate curbele reologice sînt de tipul $v = K\phi^m$. În aceste cazuri nu s-au găsit curbe reologice cu punct de inflexiune. În coordonate logaritmice s-a obținut cîte o singură dreaptă pentru fiecare probă. În fig. 1 se poate vedea variația coeficienților unghiulari ai dreptelor, cu concentrația solventului.

Putem observa că, deși dedublarea curbelor nu are loc, alura lor seamănă cu cea stabilită pentru EtOH, doar se pare că lipsește ramura corespunzătoare tensiunilor mari. Faptul că — după cum se va vedea — această lipsă nu mai apare la latexul D, ne îndreptățește să o explicăm

prin două cauze: 1. sistemele fiind caracterizate de vâscozitate relativ mică, viteza de scurgere s-a putut măsura cu suficientă precizie doar până la tensiuni de maximum 40 g/cm^2 , 2. la aceste sisteme concentrația copolimerului fiind mai scăzută, structurarea sub influența tensiunii deforma-toare e împiedicată.

Pentru latexul care se solvă în amestecurile cele mai bogate în apă — latexul D) — am putut compara serii de sisteme cu aceeași concentrație pentru toți cei trei solvenți. Am preparat seria identică cu cea pentru EtOH [1]: 4 ml latex 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + solvent). În acest caz curbele reologice ale sistemelor din domeniul de tranziție — la acetonă, dioxan ca și la EtOH — prezintă un punct de inflexiune după cum arată exemplele din fig. 2 și 3, iar în coordonate logaritmice, pentru aceste sisteme de tranziție se obțin două drepte care se întretaie (fig. 4 și 5).

Se vede că și în cazul acetonci și dioxanului există compoziții pentru care vâscozitatea aparentă a sistemului la început scade, pe urmă crește cu tensiunea deforma-toare.

Reprezentînd parametrii dreptelor — coeficientul unghiular și ordonata la origine în funcție de concentrația solventului — obținem curbe analoge cu cele pentru EtOH (fig. 6,7,8,9), ceea ce constituie o dovadă în plus că o asemenea alură nu e determinată de neaditivitatea vâscozității componenților mediului. Dacă se compară aceste curbe cu diagramele vâscozității amestecului binar de apă-alcool, apă-acetonă, apă-dioxan, trasate experimental și în concordanță mulțumitoare cu datele din literatură [2] se constată, că poziția maximelor, minimele și a dedublării curbelor $\lg \alpha$ și $-n$ față de maximele diagramelor vâscozității solventilor e foarte deosebită la diferiții solvenți. (Am găsit că exaltarea maximă a vâscozității sistemelor binare apă-solvent se găsește la raporturile molare 3 : 1 pentru EtOH, 6 : 1 pentru acetonă și 4 : 1 pentru dioxan.)

Analoga variației vâscozității aparente η , respectiv a vâscozității relative η/η_0 ne dovedește de asemenea că alura acestor curbe e determinată nu de neaditivitatea vâscozității solventilor ci de alte transformări care au loc odată cu variația concentrației solventului (fig. 10 și 11).

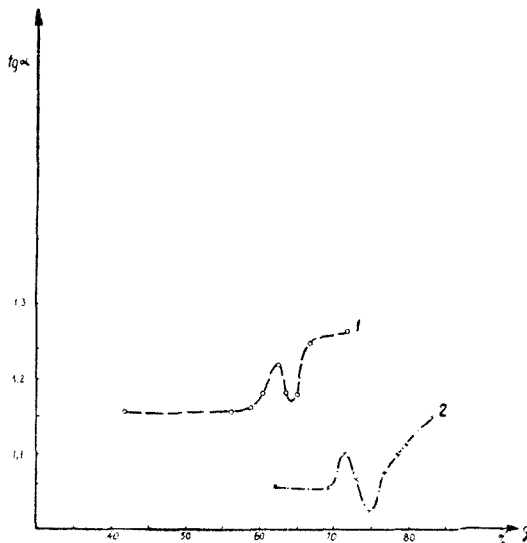


Fig. 1. Variația parametrului $\lg \alpha$ cu concentrația acetonei (curba 1) și dioxanului (curba 2) pentru latexul C. Compoziția probelor: [4 ml latex C 5%, 1 ml NH_4OH conc., 16 ml (apă + acetonă), respectiv 24 ml (apă + dioxan).

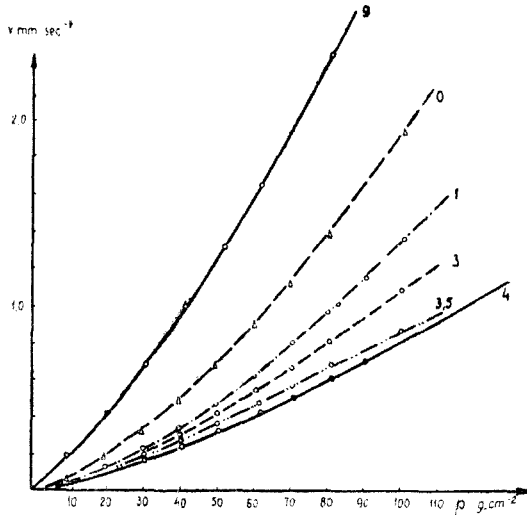


Fig. 2. Variația vitezei de deformare cu tensiunea pentru latexul D la diferite etape de „îngroșare” cu acetona. Compoziția probelor: 4 ml latex D 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + acetona); 0. 0 ml H_2O , 1. 1 ml H_2O , 3. 3 ml H_2O , 3.5. 3,5 ml H_2O , 4. 4 ml H_2O , 9. 9 ml H_2O .

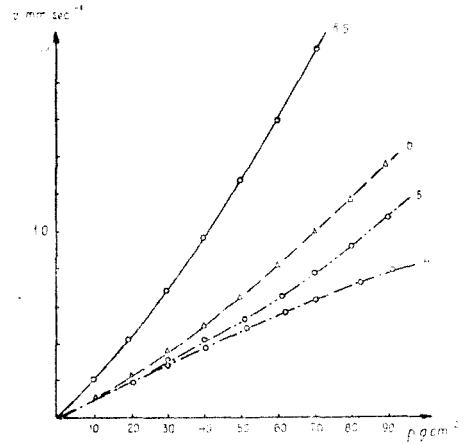


Fig. 3. Variația vitezei de deformare cu tensiunea pentru latexul D la diferite etape de „îngroșare” cu dioxan. Compoziția probelor: 4 ml latex D 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + dioxan) 0. 0 ml H_2O , 1. 4 ml H_2O , 5. 5 ml H_2O , 8.5. 8,5 ml H_2O .

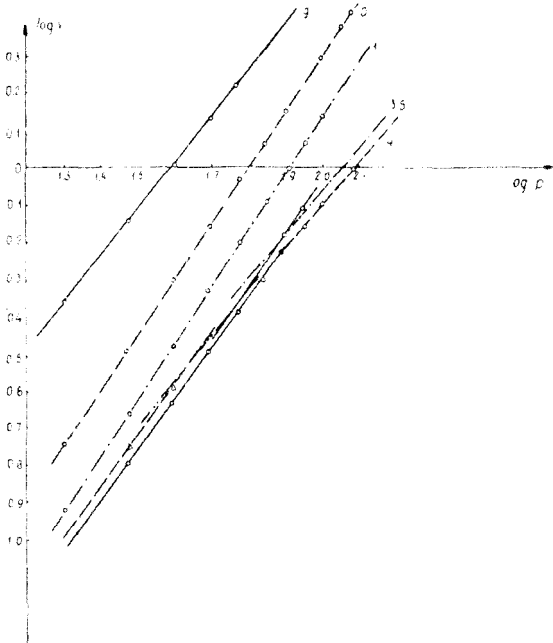


Fig. 4. Variația $\log v - \log p$ pentru latexul D la diferite etape de „îngroșare”, cu acetona. Compoziția probelor corespunde celor din fig. 2.

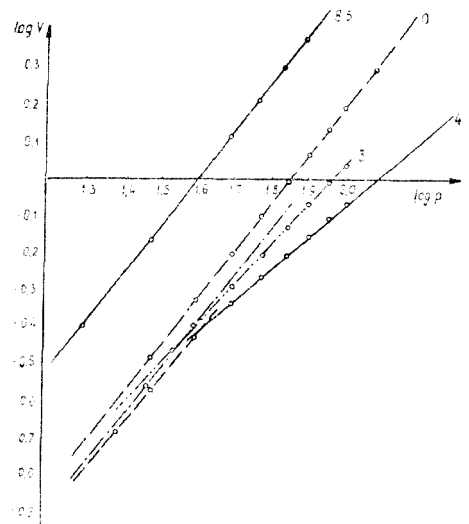


Fig. 5. Variația $\log v - \log p$ pentru latexul D la diferite etape de „îngroșare” cu dioxan. Compoziția probelor corespunde celor din fig. 3.

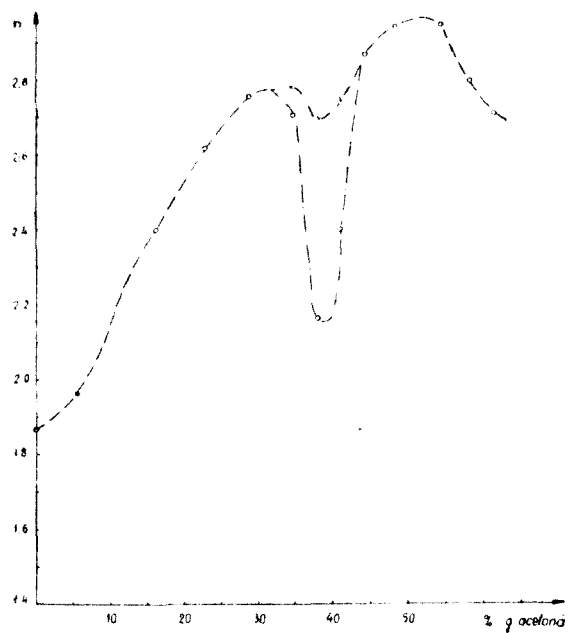


Fig. 6. Variația parametrului $\lg \alpha$ cu concentrația acetonei pentru latexul D. Compoziția probelor: 4 ml latex D 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + acetona).

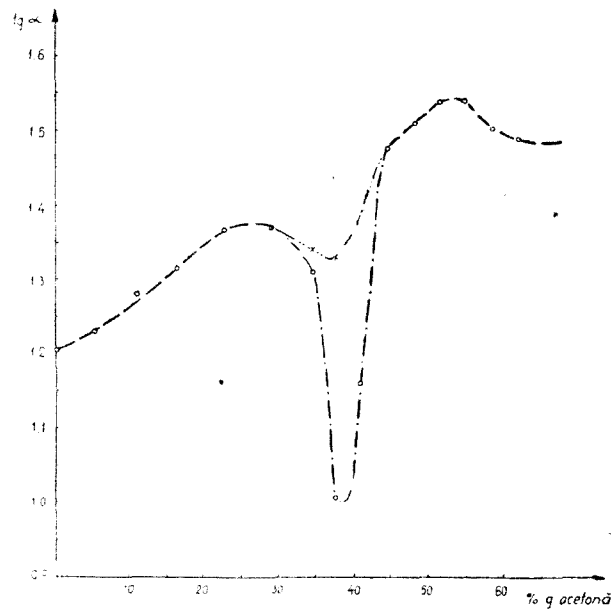


Fig. 7. Variația parametrului $-n$ cu concentrația acetonei pentru latexul D.

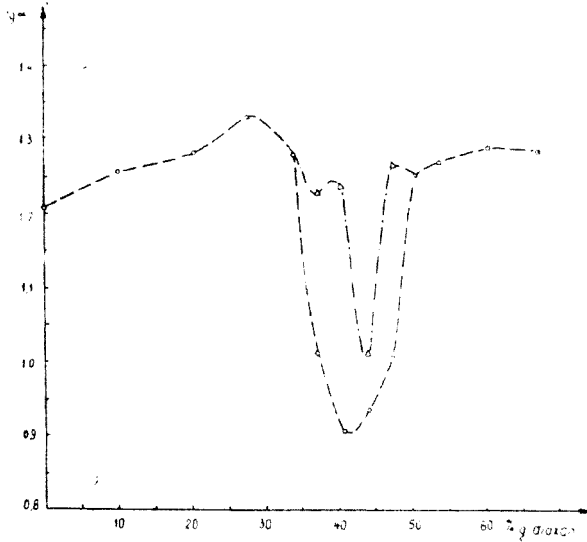


Fig. 8. Variația parametrului $\tan \alpha$ cu concentrația dioxanului pentru latexul D. Compoziția probelor: 4 ml latex D 5%, 1 ml NH_4OH conc., 10 ml (apă + dioxan).

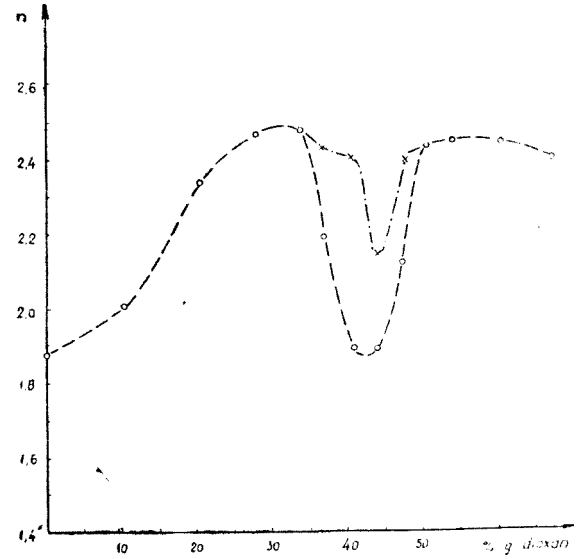


Fig. 9. Variația parametrului n cu concentrația dioxanului pentru latexul D.

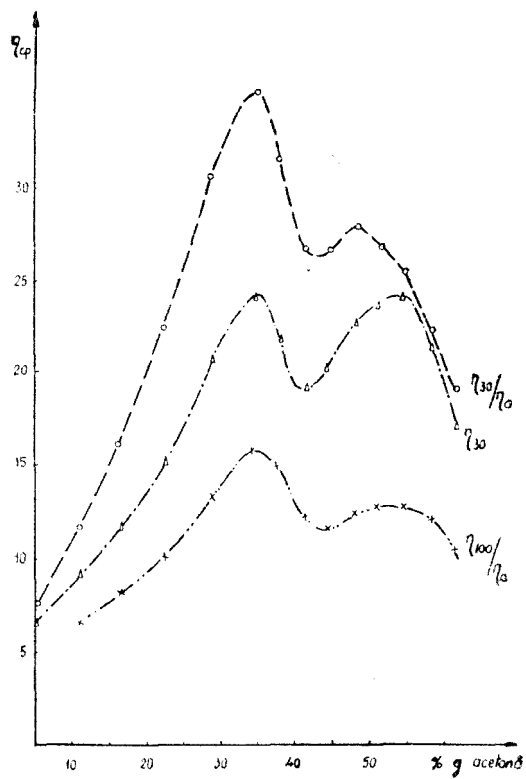


Fig. 10. Variația viscozității aparente și relative la tensiune de 30 și 100 g/cm² cu concentrația acetonei, pentru latexul D.

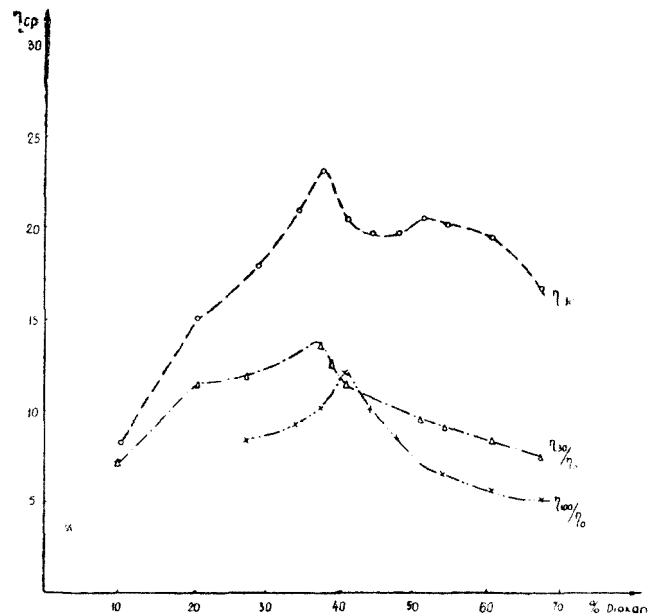


Fig. 11. Variația viscozității aparente și relative la tensiune de 30 și 100 g/cm² cu concentrația dioxanului, pentru latexul D.

În cazul acetonei, curbele η și η/η_0 — atît pentru tensiuni mici cît și mari — prezintă cele două maxime și minimumul întîlnit la EtOH. La dioxan însă al doilea maxim e neaccentuat sau practic lipsește.

Am măsurat cu fotometrul Pulfrich densitatea optică a probelor de compoziție diferită și am constatat că turbiditatea scade rapid cu concentrația solventului, ea devine practic egală cu zero la compoziția corespunzătoare minimumului pe curba lgz și $-n$, după care crește foarte slab din nou. Această creștere însoțește structura supramoleculară ce se formează în acest domeniu.

Făcînd o comparație între datele privind trecerea în soluție a latexurilor sub influența celor trei solvenți, putem ajunge la următoarele concluzii :

— Fenomenul de „îngroșare” după cum am așteptat, poate fi provocat nu numai de EtOH, ci și de alți solvenți ai copolimerului miscibili cu apa (acetona, dioxan). Solvirea completă are loc însă la o compoziție cu atît mai săracă în solvent, cu cît constanta lui dielectrică este mai mare și copolimerul mai bogat în acid. Pentru exemplificare sînt redată în tabelul nr. 3 concentrațiile solventului la care apare minimumul pe curba lgz și $-n$ — în condițiile arătate — pentru latexele D și C.

Tabelul nr. 3

Concentrația solventului în % greutate, la care apare minimumul pe curbe lgz și $-n$ (punctul *b*), pentru latexele C și D

| Latex | EtOH | Acetonă | Dioxan |
|------------------------|------|---------|--------|
| C Concentrația sol- | 44,0 | 69,0 | 75,0 |
| D ventului în <i>b</i> | 21,2 | 38,0 | 44,0 |

— Pentru toți cei trei solvenți mecanismul trecerii latex - soluție este același. Se pare că în toate cazurile sînt valabile interpretările date pentru EtOH [1]. Doar la dioxan apare o diferență prin lipsa celui de al doilea maxim pe curba vîscozității relative, probabil pentru motivul că terminarea solvirii macromoleculilor are loc la o concentrație mai mare de dioxan, decît cea optimă pentru dezvoltarea structurii prin legături de hidrogen cu intermediul apei.

— Comparînd parametrii reologici ai sistemelor obținute cu ajutorul celor trei solvenți, la începutul solvirii (punctul *a*), în starea cu structură minimă (punctul *b*) și după terminarea solvirii (punctul *d*), observăm că deși vîscozitatea aparentă e cea mai mare la sistemele cu EtOH, structura cea mai dezvoltată o întîlnim la sistemele cu acetona (vezi tabelul nr. 4) în tot domeniul de tranziție. Doar după solvire completă $-n$ devine mai mare pentru EtOH. Aceasta înseamnă că valorile mari ale parametrilor reologici în zona de tranziție pentru acetona se datoresc faptului că solvirea sub acțiunea acestui solvent, are loc într-un amestec mai bogat în solvent.

Tabelul nr. 4

Valorile parametrilor reologici t_{gz} și n în punctele a, b, d și de structurare maximă, precum și a viscozității aparente și relative corespunzătoare primului maxim (m_1) și celui de al doilea maxim (m_2), la „îngroșarea” latexului D cu EtOH, acetona și dioxan.

| Parametru | Condiția | EtOH | Acetona | Dioxan |
|--------------------|-------------|------|---------|--------|
| t_{gz} | a | 1,21 | 1,37 | 1,28 |
| | b | 0,83 | 1,00 | 0,90 |
| | d | 1,42 | 1,48 | 1,26 |
| | val. maximă | 1,55 | 1,59 | 1,29 |
| n | a | 2,10 | 2,77 | 2,47 |
| | b | 1,90 | 2,15 | 1,86 |
| | d | 3,00 | 2,87 | 2,43 |
| | val. maximă | 3,44 | 2,95 | 2,45 |
| η_{100} | m_1 | 35,6 | 35,2 | 17,0 |
| | m_2 | 37,4 | 28,0 | 15,1 |
| $\bar{\eta}_{100}$ | m_1 | 15,2 | 16,0 | 10,1 |
| | m_2 | 13,2 | 13,0 | 7,2 |

— Valorile numerice mari ale viscozităților relative dovedesc că în cazul tuturor solvenților studiați — cel puțin în prima fază a solvirii — apar macromolecule fibrilare.

Universitatea „Babeș - Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan-Kertész, E. Kacsó, Nota precedentă din acest volum.
2. J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, New-York, 1960.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕХОДА ЛАТЕКСОВ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛАКРИЛАТ-АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА В ГОМОГЕННЫЙ РАСТВОР (II)

Переход латексов в раствор под влиянием ацетона и дioxана

(Резюме)

Установлено, что явление „дутолнения” латексов сополимера этилакрилат-акриловая кислота, может быть вызвано не только EtOH, но и другими растворителями сополимера, смешивающимися с водой, как ацетон и дioxан. Полное растворение имеет место при композиции, тем скуднее растворителем, чем больше его диэлектрическая постоянная и чем богаче сополимер акриловой кислотой.

Изучая реологические свойства систем, растворенных в ацетоне и дioxане, а также переходных систем к гомогенному состоянию, было снова найдено такое же необычное изменение реологических характеристик, в зависимости от концентрации растворителя, как и в случае EtOH. Этот факт доказывает, что механизм перехода от латекса к раствору имеет место по тому же самому механизму.

LE PASSAGE DES LATEX DE COPOLYMÈRE ACRYLATE D'ÉTHYLE-ACIDE ACRYLIQUE EN SOLUTION HOMOGÈNE (II).

Passage des latex en solution sous l'influence de l'acétone et du dioxane

(R é s u m é)

Les auteurs constatent que le phénomène d'„épaississement” des latex de copolymère acrylate d'éthyle-acide acrylique peut être provoqué non seulement par EtOH, mais aussi par d'autres solvants du copolymère miscibles avec l'eau, comme l'acétone et le dioxane. Mais la dissolution complète a lieu pour une composition d'autant plus pauvre en solvant, que sa constante diélectrique est plus élevée et le copolymère plus riche en acide acrylique.

En étudiant les propriétés rhéologiques des systèmes dissous avec de l'acétone ou du dioxane, ainsi que des systèmes en cours d'„épaississement”, on a retrouvé la même variation étrange des caractéristiques rhéologiques avec la concentration du solvant, que dans le cas de l'EtOH, ce qui prouve que le processus de passage du latex en solution a lieu selon le même mécanisme.

STUDIU FIZICO-CHIMIC ASUPRA PARAMOLIBDATULUI DE SODIU (I)

de

Acad. R. RIPAȘ și V. NEAGU

Paramolibdații formează grupa cea mai studiată de polimolibdați iar constituția lor a fost obiectul unor polemici îndelungate.

În anul 1866, Delafontaine [1], propune formula: $7\text{MoO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ în care raportul $\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{O} = 7/3$.

Rosenheim [2] propune în anul 1916 formula: $12\text{MoO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ în care raportul $\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{O} = 12/5$. Exprimată în procente de oxizi, compoziția Delafontaine sau Rosenheim diferă prea puțin, după cum se observă din tabelul 1.

Din acest motiv în anii care au urmat, eforturile cercetătorilor s-au îndreptat în a demonstra validitatea formulei Delafontaine sau Rosenheim, folosindu-se în acest sens metode de cercetare fizico-chimice.

Tabelul nr. 1

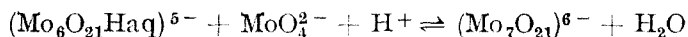
| Formula | MoO ₃ % | Na ₂ O % | H ₂ O % |
|--------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Delafontaine | 63,4 | 11,7 | 24,9 |
| Rosenheim | 63,9 | 11,45 | 24,6 |

Travers și Malaprade [3], Byé [4], Guitter [5], admit formula lui Delafontaine considerînd paramolibdații ca săruri ale anionului heptamolibdenic: $(\text{Mo}_7\text{O}_{21}\text{Ho}_2)^{6-}$.

Jander [6], Brintzinger și colaboratorii [7], [8] admit formula lui Rosenheim, considerînd paramolibdații ca săruri ale anionului hexamolibdenic: $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{Haq})^{5-}$.

Aceste cercetări au dat problemei validității formulei Delafontaine sau Rosenheim un alt aspect și anume, dacă paramolibdații sînt hexa- sau heptamolibdați.

Emeleus și Anderson [9], admit că în soluție apoasă există atât hexamolibdați cît și heptamolibdați. Între aceste două forme de condensare există un echilibru reprezentat prin următoarea reacție:



În soluție echilibrul este deplasat în favoarea hexamolibdatului iar în cristale în favoarea heptamolibdatului. R. Ripaș și colaboratorii [10], [11],

[12] au arătat deasemeni existența hexa- și heptamolibdaților în soluție apoasă. După J a n d e r și colaboratorii [6] domeniul de stabilitate al paramolibdaților este cuprins între limitele de pH 4,5 — 2,5. După R. Ripan și colaboratorii [12] lărgimea acestui domeniu este funcție de concentrația molibdatului. De asemenea în soluțiile studiate s-au pus în evidență echilibre între polimolibdați cu grade de condensare diferite.

În ceea ce privește prepararea cristalelor de paramolibdat de sodiu, Rosenheim [2] recomandă tratarea MoO_3 cu NaOH mol la mol, concentrarea soluției și recristalizarea din apă. Travers și Mallaprade [3] arată că în afară de metoda indicată de Rosenheim, paramolibdatul se poate prepara prin acidularea unei soluții de molibdat de sodiu atîta timp cît precipitatul format inițial se redizolvă. În ambele metode, procesul de condensare are la bază reacția dintre MoO_4^{2-} și MoO_3 . În metoda lui Rosenheim MoO_3 se află la începutul reacției în exces față de MoO_4^{2-} pe cînd în metoda lui Travers și Mallaprade MoO_4^{2-} se află în exces față de MoO_3 .

Ținînd seama de această observație, în lucrarea de față ne-am propus ca scop, prepararea cristalelor de paramolibdat de sodiu după cele două metode, analiza chimică și studierea comportării soluțiilor apoase obținute prin solvirea cristalelor. În cazul sintezei Travers—Mallaprade se vor preciza limitele de pH în care se obțin cristale bine definite de paramolibdat de sodiu.

În nota de față prezentăm o parte din rezultatele obținute asupra paramolibdatului de sodiu preparat după Rosenheim.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Cristalele de paramolibdat de sodiu au fost preparate prin tratarea unei suspensii apoase de MoO_3 cu NaOH în proporția de mol la mol au fost purificate prin recristalizare din apă și analizate. Rezultatele analizei sînt: $\text{MoO}_3 = 64\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 11,5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 24\%$. Aceste

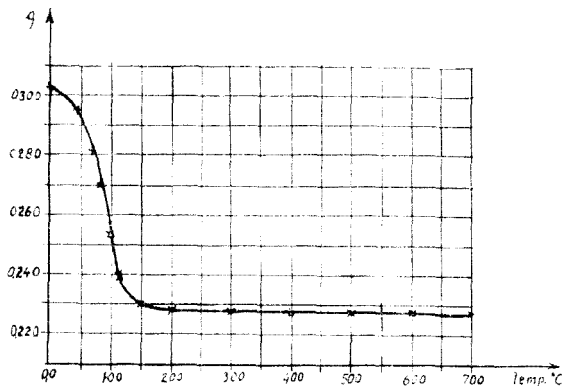


Fig. 1.

rezultate pledează pentru formula Rosenheim (tabelul I). Molibdenul a fost dozat cu oxină, sodiul ca și NaCl iar apa a fost determinată termogravimetric. Procesul de deshidratare s-a urmărit cu ajutorul unei balanțe analitice adaptată la măsurări termogravimetrice cu viteza de încălzire de aproximativ 2° pe minut. Din graficul de deshidratare (fig. 1) se observă că apa se pierde în mod continuu și substanța este complet deshidratată la aproximativ 280°C .

În continuare soluția apoasă de paramolibdat de sodiu a fost supusă acțiunii acizilor și bazelor. Determinările conductometrice au fost efectuate cu un montaj Wheatstone alimentat de la un generator de frecvență hertziană

avînd ca instrument de nul un telefon. Vasul de conductibilitate a fost clasic cu electrozi paraleli de platină platinată. Determinările au fost efectuate la temperatura camerei pe soluții a căror concentrație a oscilat între $m/50$ și $m/100$. Soluția de paramolibdat și

soluțiile acidulate sau alcalinizate la raportul cerut de titrările conductometrice și potențiometrice au fost cromatografiate în spiritul metodei elaborate de acad. R. Ripan și colaboratorii [13]. În vederea acestui scop s-a utilizat hirtie Whatman I cu dimensiunile 16/0,8 cm. Ca solvent s-a utilizat clorura de sodiu saturată. Identificarea s-a efectuat prin stropirea hirtiei cu un amestec egal de KCSN 10% și SnCl_2 5% în HCl 3 n.

1. Acțiunea ionilor de hidrogen asupra soluțiilor apoase de paramolibdat de sodiu.

Pentru a cerceta acest fenomen s-au utilizat acizii clorhidric și azotic. Rezultatele obținute demonstrează că reacțiile care au loc în sistem nu depind de concentrația paramolibdatului în limitele de concentrație în care s-a lucrat. În toate cazurile studiate, conductometric se obține un singur punct de frântură, pH-ul la acest raport oscilează în jurul valorii 2,9 — 3. În tabelul 2, fig. 2 și tabelul 3, fig. 3 sînt date rezultatele în cazul unei determinări efectuate cu acid clorhidric. Raportul dintre Mo și HCl este de $1\text{Mo}/3,34\text{HCl}$

Tabelul nr. 2

Acțiunea HCl asupra soluției de paramolibdat de sodiu urmărită conductometric

1 ml soluție paramolibdat de sodiu + 10 ml H_2O
 conținutul în molibden = 0 02017 g/ml
 titrul acidului clorhidric = 0 003646

| volumul HCl în ml | α | $\frac{\alpha}{1000-\alpha}$ | Observații |
|----------------------|----------|------------------------------|------------|
| 0 | 490 | 0 960 | |
| 0,1 | 491 | 0,964 | |
| 0,2 | 492 | 0,968 | |
| 0,3 | 493 | 0,972 | |
| 0,4 | 494 | 0,976 | |
| 0,5 | 496 | 0,984 | |
| 0,6 | 500 | 1,000 | |
| 0,7 | 510 | 1,004 | |
| 0,8 | 528 | 1,118 | |
| 0,9 | 552 | 1,232 | |
| 1,0 | 580 | 1,381 | |
| 1,1 | 602 | 1,513 | |
| 1,2 | 626 | 1,674 | |
| 1,3 | 646 | 1,825 | |
| 1,4 | 664 | 1,976 | |
| 1,5 | 682 | 2,145 | |
| 1,6 | 696 | 2,289 | |

Punct de frântură la
0,75 ml HCl corespunzător raportului
 $6\text{Mo}/2\text{HCl}$

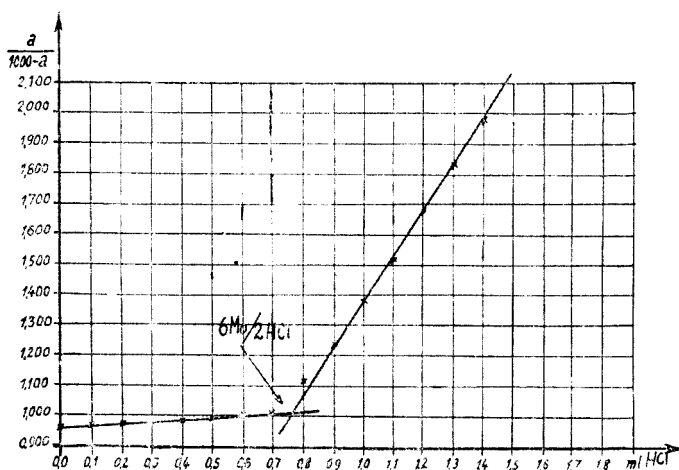


Fig. 2.

Tabelul nr. 3

Variația de pH la interacțiunea soluțiilor apoase de paramolibdat de sodiu cu acid clorhidric

1 ml soluție de paramolibdat de sodiu + 10 ml H₂O
 conținutul în molibden = 0,02017 g/ml
 titrul acidului clorhidric = 0,003646

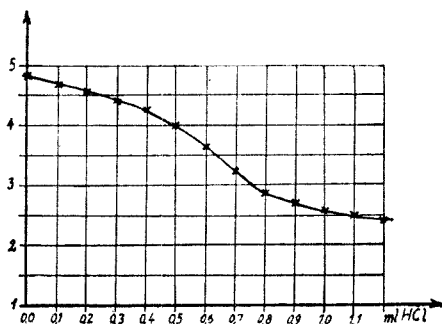
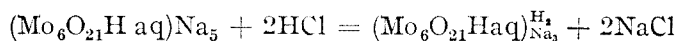


Fig. 3.

| Volumul HCl în ml | pH | Observații |
|-------------------|------|------------|
| 0 | 4,85 | |
| 0,1 | 4,72 | |
| 0,2 | 4,60 | |
| 0,3 | 4,45 | |
| 0,4 | 4,25 | |
| 0,5 | 4,00 | |
| 0,6 | 3,65 | |
| 0,7 | 3,20 | |
| 0,8 | 2,85 | |
| 0,9 | 2,75 | |
| 1,0 | 2,60 | |
| 1,1 | 2,50 | |
| 1,2 | 2,40 | |

La raportul
 6Mo/2HCl
 pH-ul are va-
 loarea 3

Dacă se admite formula Rosenheim, acest raport devine 6Mo/2HCl și reacția se poate exprima prin ecuația :



paramolibdatul trece în metamolibdat.

Cromatograma sistemului 6Mo/2HCl (fig. 4b) arată că pata este localizată la start, în timp ce în cromatograma soluției de paramolibdat sim-

plu pata este localizată în porțiunea superioară a hîrtiei prezentînd în același timp o alungire (fig. 4a). Acest fapt ne permite să afirmăm că molecula de paramolibdat $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H aq})\text{Na}_5$ este labilă fiind ușor descompusă în procesul cromatografierii. În schimb molecula de metamolibdat $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H aq})\text{Na}_3$ este mai rezistentă.

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

Pentru a cerceta acest fenomen s-a urmărit acțiunea hidroxidului de sodiu și de potasiu asupra soluțiilor de paramolibdat de sodiu. Rezultatele obținute demonstrează faptul că reacțiile care au loc nu depind de concentrația paramolibdatului în limitele în care s-a lucrat. Conductometric nu se obține punct de frîntură.

Probabil prin solvire, molecula este depolimerizată parțial și ionii simpli rezultați maschează variația de conductibilitate în timpul titrării. Potențiometric se observă un singur salt de pH în domeniul bazic. În tabelul 4 și figura 5 sînt redate rezultatele experimentale în cazul unei titrări cu NaOH.

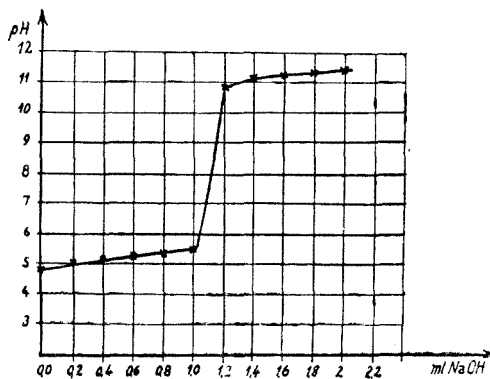


Fig. 5.

Saltul de pH are loc la raportul 1Mo/1,36 NaOH. Dacă se admite formula Rosenheim, raportul Mo/NaOH = 6/7 și reacția care are loc poate fi experimentată global astfel :

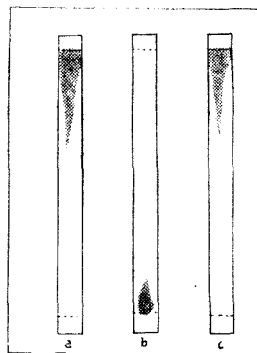
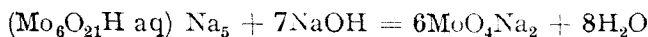


Fig. 4.

Tabelul nr. 4

Variația de pH la interacțiunea soluțiilor apoase de paramolibdat de sodiu cu hidroxid de sodiu

1 ml soluție de paramolibdat de sodiu + 10 ml H₂O
conținutul în molibden = 0,02017 g/ml
titrul hidroxidului de sodiu = 0,00884

| Volumul NaOH în ml | pH | Observații |
|--------------------|-------|--|
| 0 | 4,85 | Saltul de pH corespunde raportului 6Mo/7NaOH |
| 0,2 | 5,05 | |
| 0,4 | 5,18 | |
| 0,6 | 5,25 | |
| 0,8 | 5,35 | |
| 1,0 | 5,50 | |
| 1,2 | 10,90 | |
| 1,4 | 11,15 | |
| 1,6 | 11,25 | |
| 1,8 | 11,35 | |
| 2,0 | 11,35 | |

La cromatografiere pata sistemului $6\text{Mo}/7\text{NaOH}$ este localizată în porțiunea superioară a hîrtiei (fig. 4c) fiind identică cu cromatograma soluției apoase de paramolibdat (fig. 4a).

CONCLUZII.

1. S-a studiat acțiunea ionilor de hidrogen și oxidril asupra soluțiilor apoase de paramolibdat de sodiu preparat după metoda Rosenheim.

2. Rapoartele de combinare obținute se pot exprima convenabil cu ajutorul formulei Rosenheim. Prin acțiunea acizilor, paramolibdatul $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H aq})\text{Na}_3$ trece în metamolibdat (la pH aproximativ 3) : $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H aq})\text{Na}_3^{\text{H}}$. Prin acțiunea hidroxizilor alcalini se descompune la molibdat de sodiu : MoO_4Na_2 .

3. În condițiile de lucru în care s-au efectuat determinările nu s-au observat forme de condensare intermediare.

4. Molecula de paramolibdat este labilă.

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. M. Delafontaine, „J. prakt. Chem.”, **95**, 136 [1865].
2. A. Rosenheim, „Z. anorg. Chem.”, **96**, 139 [1916].
3. A. Travers, L. Mallaprade, „Bull. Soc. chim. France”, **39**, 1543 [1926].
4. J. Byé, „Bull. Soc. chim. France”, **10**, 239 [1943].
5. A. Guitter, „Bull. Soc. chim. France”, **9**, 622 [1942].
6. G. Jander, K. F. Jahr, W. Heukeshoven, „Z. anorg. Chem.”, **194**, 383 [1937].
7. H. Brintzinger, W. Britzinger, „Z. anorg. Chem.”, **196**, 55 [1931].
8. H. Brintzinger, C. Ratanarat, „Z. anorg. Chem.” **224**, 97 [1935].
9. H. J. Emeleus, J. S. Anderson, *Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen Heidelberg, 1954, II, p. 191.
10. R. Ripan, A. Duca, G. I. Calu, „Studii cercet. Chimie (Cluj)”, **9**, 19 [1958].
11. R. Ripan, A. Duca, „Bul. st. Acad. R.P.R. Sect. st. tehnice și chimice” **6**, 215 [1954].
12. R. Ripan, A. Duca, N. Calu, „Studii și cercet. Chimie (Cluj)”, **9**, 21 [1960].
13. R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu, A. Mager, „Naturwissenschaften”, **44**, 421 [1951].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМОЛИБДАТА НАТРИЯ

(Резюме)

В настоящей работе приведено несколько результатов из более обширного изучения парамolibдата натрия, полученного по методу Розенгейма [2]. При воздействии кислот и оснований получаются некоторые изменения молекулы парамolibдата. Отношения соединения выражаются подходящим образом при помощи формулы $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H} \text{aq}) \text{Na}_5$.

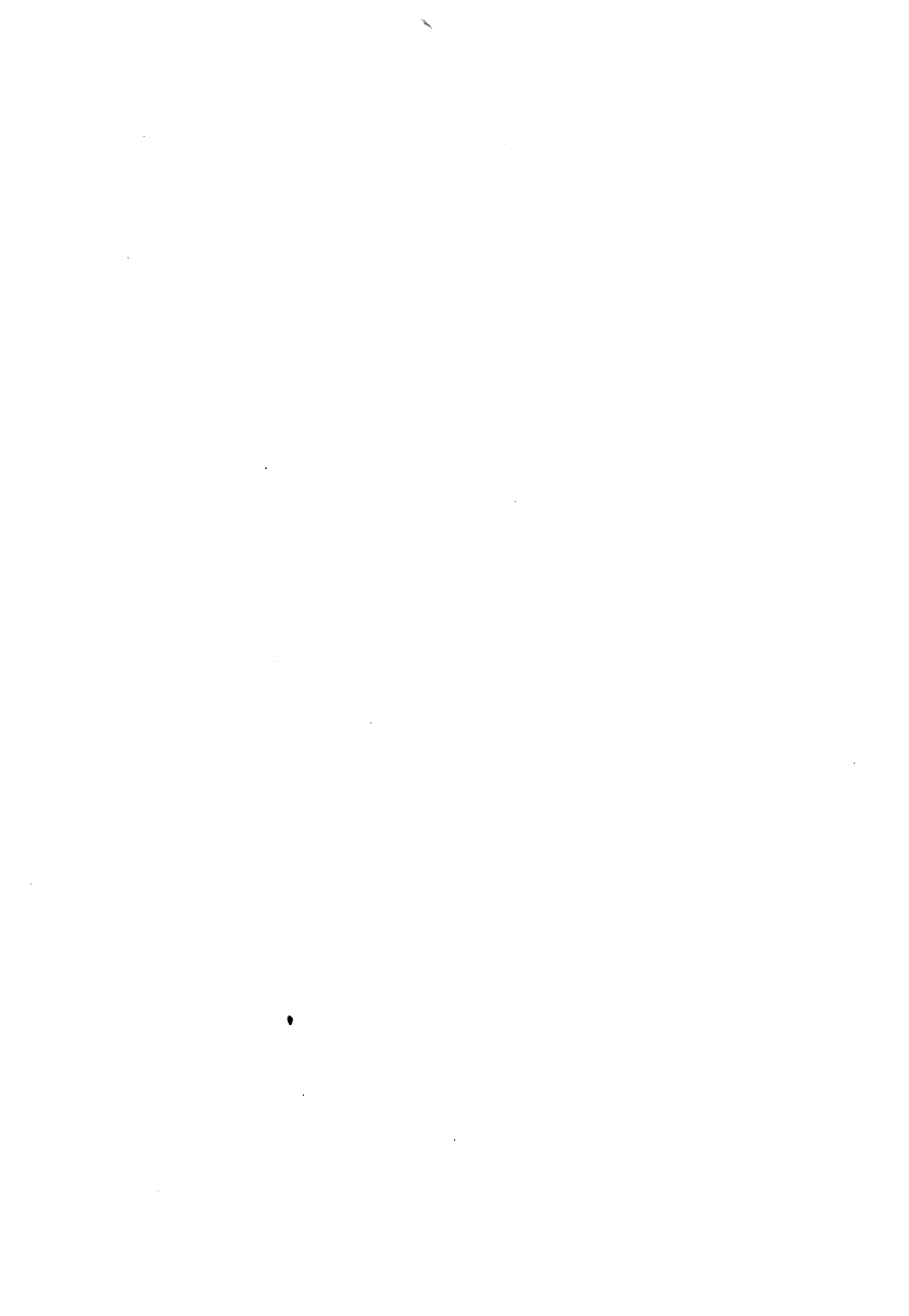
При воздействии кислот парамolibдат переходит в метамolibдат $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{H} \text{aq}) \frac{\text{H}_2}{\text{Na}_3}$, а при воздействии оснований переходит в нормальный молибдат MoO_4Na_2 . В условиях работы при которых проводились определения не наблюдалось промежуточных конденсационных форм. На основе вида хроматограммы авторы вывели заключение, что молекула парамolibдата натрия является лабильной в водном растворе.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU PARAMOLYBDATE DE SODIUM

(Résumé)

Le présent article expose quelques résultats d'une étude plus ample sur le paramolybdate de sodium préparé selon la méthode donnée par Rosenheim [2]. Sous l'action des acides et des bases ont lieu certaines transformations de la molécule de paramolybdate. Les rapports de combinaison s'expriment convenablement à l'aide de la formule $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}, \text{H}) \text{Na}_5$.

Sous l'action des acides le paramolybdate passe au métamolybdate $(\text{Mo}_6\text{O}_{21}, \text{H}) \text{Na}_3 \text{H}_2$ et, sous l'action des bases, il passe au molybdate normal $\text{Mo}_6\text{O}_4\text{Na}_2$. Dans les conditions où se sont effectuées les déterminations, on n'a pas observé de formes de condensation intermédiaires. Se fondant sur l'aspect du chromatogramme, les auteurs ont tiré la conclusion que la molécule de paramolybdate de sodium en solution aqueuse est labile.



STUDIUL ASUPRA FORMĂRII SĂRURILOR TETRABAZICE ALE
ACIDULUI SILICO-12-WOLFRAMIC ȘI A ÎNLOCUIRII IONILOR
METALICI CU AJUTORUL RADIOIZOTOPILOR DE ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs ȘI
 ^{110}Ag

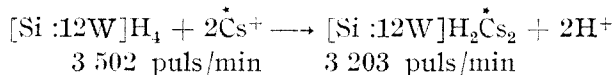
de

Acad. RALUCA RIPAN, GHEORGHE MARCU și MINERVA TOMUȘ

Rezultatele obținute pînă în prezent la studiul clasei heteropolicombinațiilor [1 — 5] ne-au permis să extindem metoda indicatorilor radioactivi, care-i deosebit de sensibilă și precisă, la abordarea unor direcții noi de cercetare. În cele ce urmează prezentăm rezultatele obținute urmărind formarea sărurilor acidului silico-12-wolframic în soluții apoase, la tratarea acidului cu ioni de : $^{24}\text{Na}^+$, $^{42}\text{K}^+$, $^{134}\text{Cs}^+$ și $^{110}\text{Ag}^+$ sub formă de azotați.

Metoda de lucru a constat din măsurarea radioactivității precipitatelor formate și separate prin centrifugare și a soluțiilor rezultate. S-a lucrat în paralel pe 4 probe și s-a făcut media lor.

I. În cazul tratării acidului silico-12-wolframic cu 2 moli de azotat de cesiu activ, aproape toată activitatea este găsită în precipitat. Rezultă că a avut loc reacția :



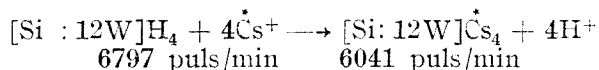
cu formarea combinației corespunzătoare cu 2 atomi de cesiu (tabelul 1)

Tabelul nr. 1

$\text{pH} = 1,5$

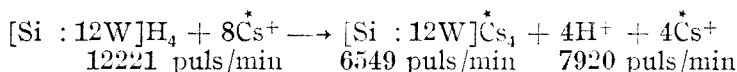
| Sistemul studiat | Activitatea puls/min | | | Combinăția formată |
|---|----------------------|------------|---------|--------------------|
| | Inițială | Precipitat | Soluție | |
| $[\text{Si} : 12 \text{ W}] \text{H}_4 + 2\overset{*}{\text{Cs}}^+$ | 3502 | 3203 | 615 | Si : 12W : 2Cs |
| $[\text{Si} : 12 \text{ W}] \text{H}_4 + 4\overset{*}{\text{Cs}}^+$ | 6797 | 6041 | 1018 | Si : 12W : 4Cs |
| $[\text{Si} : 12 \text{ W}] \text{H}_4 + 8\overset{*}{\text{Cs}}^+$ | 12221 | 6549 | 7920 | Si : 12W : 4Cs |

În fel, dacă se tratează acidul silico-12-wolframic cu 4 moli de azotat de cesiu activ se fixează tot cesiul, majoritatea activităţii fiind găsită în precipitat :



dovadă de formarea sării tetrabazice de cesiu.

În schimb dacă se tratează acidul cu 6 sau 8 moli azotat de cesiu activ nu mai rezultă sărurile corespunzătoare, întotdeauna activitatea precipitatului corespunzând formării sării tetrabazice :

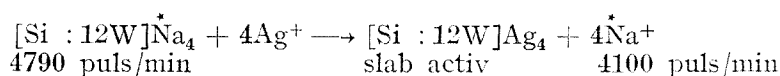


II. În partea doua a studiului nu s-a mai plecat de la acidul silico-12-wolframic (pH = 1,5) ci mai întâi s-au format sărurile tetrabazice cu ioni metalici monovalenţi. Ulterior acestea au fost tratate cu 4 şi 8 moli de azotaţi metalici monovalenţi în ordinea creşterii numărului atomic (tabelul 2).

Tabelul nr. 2

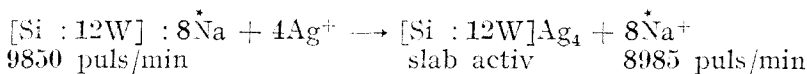
| Sistemul studiat | Activitatea puls/min | | | Substituţia |
|---|----------------------|------------|---------|-------------|
| | Iniţială | Precipitat | Soluţie | |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{Na}}$ + 4 Ag ⁺ | 4790 | 1000 | 4100 | Ag → Na |
| Si : 12W : 8 $\overset{\cdot}{\text{Na}}$ + 4 Ag ⁺ | 9850 | 1200 | 8985 | Ag → Na |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{Na}}$ + 4 Cs ⁺ | 4790 | 180 | 4100 | Cs → Na |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{K}}$ + 4 Ag ⁺ | 5230 | 1112 | 4825 | Ag → K |
| Si : 12W : 8 $\overset{\cdot}{\text{K}}$ + 4 Ag ⁺ | 6460 | 1216 | 5011 | Ag → K |
| Si : 12W : 4K + 4 $\overset{\cdot}{\text{Cs}}$ ⁺ | 6574 | 5568 | 1240 | Cs → K |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{K}}$ + 4 Cs ⁺ | 1730 | 210 | 1540 | Cs → K |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{K}}$ + 4 $\overset{\cdot}{\text{Cs}}$ ⁺ | 7933 | 5558 | 1520 | Cs → K |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{Ag}}$ + 4 Cs ⁺ | 7091 | 1267 | 6307 | Cs → Ag |
| Si : 12W : 4Ag + 4 $\overset{\cdot}{\text{Cs}}$ ⁺ | 6858 | 6201 | 1612 | Cs → Ag |
| Si : 12W : 4 $\overset{\cdot}{\text{Ag}}$ + 4 $\overset{\cdot}{\text{Cs}}$ ⁺ | 12876 | 6211 | 6218 | Cs → Ag |

a) Astfel dacă se formează mai întâi sarea tetrabazică a acidului silico-12-wolframic cu sodiu marcat şi apoi se tratează cu 4 moli de azotat de argint stabil, aproape toată activitatea se află în soluţie :

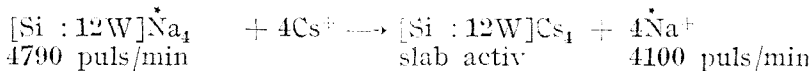


Rezultă că cei 4 ioni de sodiu au fost înlocuiţi de către ionii de argint stabil.

Același lucru se petrece chiar dacă inițial la acidul silico-12-wolframice se adaugă 8 moli de azotat de sodiu marcat și apoi 4 moli de azotat de argint stabil.

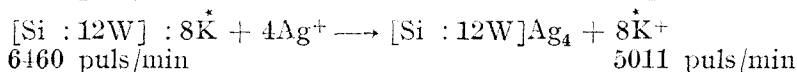
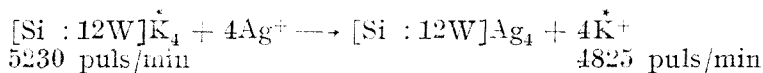


b) Lucrînd cu sistemul :



rezultă sarea tetrabazică de cesiu inactivă.

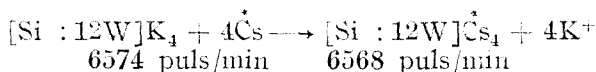
c) Experiențele s-au repetat în mod asemănător tratînd acidul silico-12-wolframice cu ioni de K^+ marcați apoi cu ioni de argint stabil :



Rezultatele obținute confirmă experiențele anterioare.

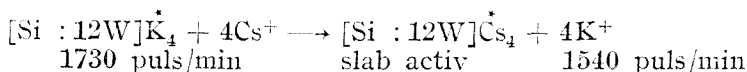
d) În cazul formării mai întîi a sării tetrabazice de potasiu și a tratării ei ulterioare cu ioni de cesiu experiențele s-au condus în felul următor :

Mai întîi s-a format sarea de potasiu stabilă și s-a tratat cu ioni de cesiu activi :

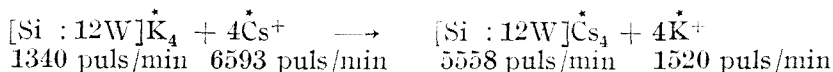


toată activitatea a apărut în precipitat.

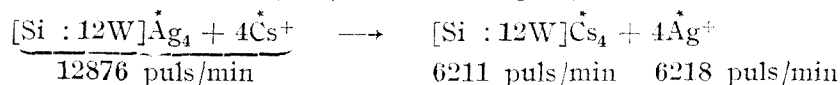
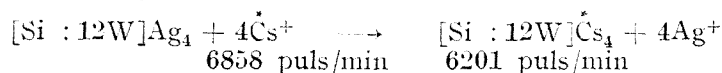
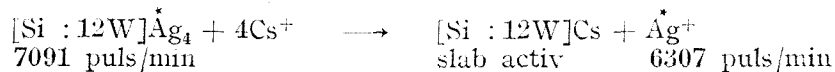
S-a plecat apoi invers de la sarea de potasiu activ și s-a tratat cu ioni de cesiu stabil :



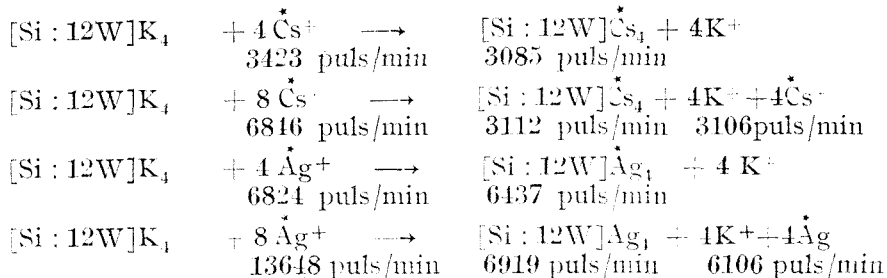
În acest caz toată activitatea a trecut în soluție. În sfîrșit ea s-a distribuit în mod corespunzător în cazul cînd ambii parteneri la reacție au fost marcați :



e) S-a reușit să se pună în evidență chiar și reacțiile :



III. In ultima parte a acestor studii s-a urmărit formarea sărurilor acidului silico-12-wolframic la $\text{pH} = 5,5$ după neutralizarea prealabilă a ionilor de H^+ din acid cu hidroxid de potasiu. Pe această cale s-au efectuat următoarele substituții: (tabelul 3):



$\text{pH} = 5,5$

Tabelul nr. 3

| Sistemul studiat | Activitatea puls/min | | | Combinăția formată |
|--|----------------------|------------|---------|---------------------------------------|
| | Inițială | Precipitat | Soluție | |
| $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{K}_4 + 4 \text{Cs}^+$ | 3423 | 3085 | 930 | $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{Cs}_4$ |
| $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{K}_4 + 8 \text{Cs}^+$ | 6846 | 3112 | 3106 | $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{Cs}_4$ |
| $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{K}_4 + 4 \text{Ag}^+$ | 6824 | 6437 | 829 | $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{Ag}_4$ |
| $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{K}_4 + 8 \text{Ag}^+$ | 13648 | 6919 | 6106 | $[\text{Si} : 12\text{W}]\text{Ag}_4$ |

Partea interesantă a acestor experiențe, alături de formarea numai de combinații tetrabazice, o constituie și modul de înlocuire a metalului din sarea respectivă. Așa cum au arătat experiențele înlocuirea nu are loc întâmplător ci în funcție de numărul de ordine Z al elementului și anume elementul mai greu scoate din combinație pe cel mai ușor: potasiul înlocuiește sodiul, argintul înlocuiește sodiul și potasiul iar cesiul le înlocuiește pe toate.

Aceste rezultate trădează caracterul de schimbător de ioni a acidului silico—12—wolframic și posibilitatea de eluare cu combinația unui element cu Z superior elementului fixat de către heteropoliacid.

În același timp numeroasele substituții verifică permanent bazicitatea patru a acidului silico—12—wolframic.

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Gh. Marcu, „Studii cercetări chimie (Cluj)”, t₁ [1959] p. 17.
2. R. Ripan, Gh. Marcu, „Studii cercetări chimie (Cluj)”, t₂ [1959] p. 201.
3. R. Ripan, Gh. Marcu, „Studii cercetări chimie (Cluj)”, t₂ [1959] p. 209.
4. R. Ripan, Gh. Marcu, „Studia Univ. Babeș Bolyai” (Cluj), *Chemia*, 1961, 37.
5. R. Ripan, Gh. Marcu, „Analele științif. Univ. „Al. I. Cuza”, (Iași), Sect. I, VI, 869 [1960].

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАСНОВНЫХ СОЛЕЙ КРЕМНЕ-12-ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ И ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОИЗОТОПОВ ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs и ^{110}Ag

(Резюме)

Многочисленные замещения, проведенные на кремне-12-вольфрамовой кислоте, действуя на неё активными азотнокислыми солями ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs и ^{110}Ag , свидетельствуют об основности 4 гетерополиэксидов.

Одновременно, способ замещения металла из тетраэдрических солей указывает на ионообменную природу кремне-12-вольфрамовой кислоты.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DES SELS TÉTRABASIQUE DE L'ACIDE SILICO-12-WOLFRAMIQUE ET SUR L'ÉCHANGE DES IONS MÉTALLIQUES À L'AIDE DES RADIO-ISOTOPES DU ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs et ^{110}Ag

(Résumé)

Les nombreuses substitutions effectuées sur l'acide silico-12-wolframique en agissant sur ce dernier avec des azotates actifs de ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs et ^{110}Ag attestent la basicité de l'hétéropolyacide.

En même temps, le mode de remplacement du métal des sels tétrabasique déce le caractère d'échangeur d'ions de l'acide silico-12-wolframique.

STUDIUL ASUPRA DESCOMPUNERII ACIDULUI SILICO—12—WOLFRAMIC PRIN METODA RADIOCROMATOGRAFICĂ

de

Acad. RALUCA RİPAN, GHEORGHE MARCU și MINERVA TOMUȘ

În lucrările anterioare [1,2] s-a studiat stabilitatea acizilor fosfo- și silico—12—wolframic în funcție de pH arătându-se că domeniul de stabilitate în primul caz este cuprins între $\text{pH} = 0,0-3,0$ și între $\text{pH} = 0,0-6,0$ în ultimul caz.

Nota de față prezintă rezultatele obținute în cazul tratării acidului silico—12—wolframic cu 4,6 8 și 12 moli KOH, urmată de acidulare cu cantități echivalente de HCl.

Urmărirea reacțiilor s-a efectuat prin metoda radiocromatografică și electroradiocromatografică, știut fiind că acidul silico—12—wolframic rămîne la punctul de încărcare iar formele de echilibru sau de descompunere migrează avînd în cazul radiocromatografiei un R_f foarte apropiat de 1.

I. În cazul tratării acidului silico—12—wolframic marcat cu ^{185}W cu 4 moli de KOH, se constată că toată activitatea rămîne la punctul de încărcare, dovadă că în structura ionului complex nu au avut loc schimbări (fig. 1). Tratînd apoi heteropoliacidul cu 6 și 8 moli KOH se înregistrează o apreciazabilă schimbare, majoritatea wolframului migrînd în apropierea frontului (fig. 2). Aceasta este o dovadă de existența unor transformări în structura ionului complex. Neutralizînd și mai mult acidul

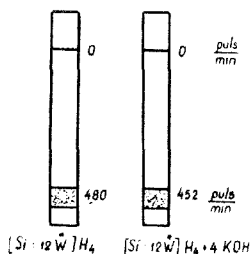


Fig. 1.

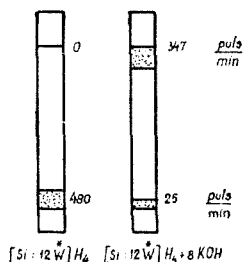


Fig. 2.

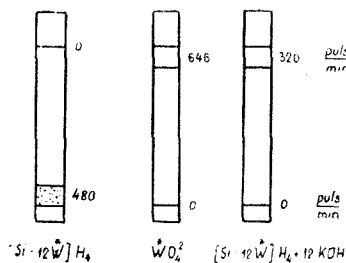


Fig. 3.

studiat cu 12 moli KOH, schimbarea este și mai evidentă: la punctul de încărcare nu mai rămâne de loc wolfram, el găsimdu-se în întregime în apropierea frontului (fig. 3 și tabelul 1).

II. Experiențele din partea doua a lucrării s-au desfășurat în așa fel încît după neutralizarea heteropoliacidului să urmeze imediat acidularea cu un număr corespunzător de moli de acid clorhidric (tabelul 2).

Tabelul nr. 1

| Sistemul studiat | Repartizarea activității puls/min | |
|--|-----------------------------------|-------|
| | Start | Front |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4$ | 480 | 0,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 4 \text{ KOH}$ | 452 | 31,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 6 \text{ KOH}$ | 75 | 298,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 8 \text{ KOH}$ | 25 | 347 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 12 \text{ KOH}$ | 0,0 | 320 |
| $\text{Na}_2\overset{\star}{\text{W}}\text{O}_4$ | 0,0 | 646 |

Tabelul nr. 2

| Sistemul studiat | Repartizarea activității puls/min | |
|---|---|-------|
| | Start | Front |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4$ | 680 | 0,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 4 \text{ KOH} + 4 \text{ HCl}$ | 678 | 0,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 6 \text{ KOH} + 6 \text{ HCl}$ | 662 | 0,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 8 \text{ KOH} + 8 \text{ HCl}$ | 546 | 0,0 |
| $[\text{Si} : 12\overset{\star}{\text{W}}]_4\text{H}_4 + 12 \text{ KOH} + 12 \text{ HCl}$ | formare de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | |

a) Sistemele neutralizate cu 4, 6 și 8 moli KOH, urmate de acidulare cu 4, 6 și 8 moli HCl, după analiza radiocromatografică au scos în evidență următoarele :

În toate cazurile se reface ionul complex de heteropoliacid inițial; tot wolframul se găsește localizat la punctul de încărcare (fig. 4). Aceasta este o dovadă că în urma reacțiilor efectuate, în ionul complex al heteropoliacidului nu au avut loc schimbări esențiale.

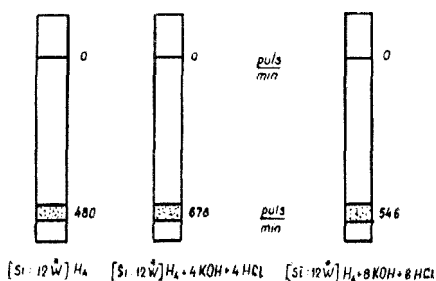


Fig. 4.

b) În schimb în cazul neutralizării soluțiilor de heteropoliacid cu 12 moli de KOH, urmată de acidulare cu 12 moli de HCl se obțin comportări diferite; heteropoliacidul nu se reface decît parțial, iar din soluții precipită în timp $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Această comportare specială este o dovadă că în urma reacțiilor efectuate, s-a produs descompunerea ionului complex, fapt ce împiedică cromatografierea.

În concluzie, pe baza acestor rezultate considerăm că în sistemele $[\text{Si} : 12\text{W}]_4^{4-} + 4, 6$ sau 8 KOH se produc anumite schimbări în structură, care revin apoi prin acidulare corespunzătoare la starea inițială, pe cînd în cazul raportului $[\text{Si} : 12\text{W}]_4^{4-} + 12 \text{ KOH}$ au loc reacții de descompunerea propriu zise.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, G. h. Marcu, „Studii cercetări chimie (Cluj)”, II, nr. 7, 201 [1959].
2. R. Ripan, G. h. Marcu, „Analele științif. Univ. Al. I. Cuza (Iași)”, VI, ser. I, 869 [1960].

ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛИКО-12 ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ РАДИО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Резюме)

В настоящем сообщении было изучено поведение силико-12 вольфрамовой кислоты в случае обработки с 4,6,8,12 молями КОН с последующим подкислением эквивалентными количествами HCl. Преследование за реакциями было проведено радио-хроматографическим и электроадиохроматографическими методами. На основе полученных результатов считается, что в системах Si: 12W H₄+6 или 8 HCl происходят некоторые структурные изменения, которые однако возвращаются к начальной структуре при соответствующем подкислении, в то время как в случае системы Si: 12W H₄+12 КОН имеют место настоящие реакции разложения.

ETUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SILICO-12-WOLFRAMIQUE PAR LA MÉTHODE RADIOCHROMATOGRAPHIQUE

(Résumé)

Les auteurs ont étudié le comportement de l'acide silico-12-wolframique dans le traitement par 4, 6, 8, 12 mols KOH, suivi d'acidulation avec des quantités équivalentes de HCl. L'observation des réactions s'est effectuée par la méthode radiochromatographique et électro-radiochromatographique. Les résultats obtenus autorisent l'opinion qu'il se produit, dans les systèmes [Si: 12 W H₄ + 6 ou 8 KOH, certains changements de structure qui reviennent cependant à la structure initiale par acidulation correspondante, tandis que dans le cas du système [Si: 12 W]H₄ + 12 KOH, ce sont des réactions de décomposition proprement dites qui ont lieu.



RAFINAREA METALELOR PRIN METODA TOPIRII ZONARE (I)

Rafinarea plumbului de argint

de

Acad. RALUCA RIPAN și GHEORGHE MARCU

În prezent tehnica modernă are nevoie de elemente și combinații din ce în ce mai pure. Aceste purități înaintate sînt cerute mai ales în industria semiconducătorilor și în tehnica nucleară la construirea pilelor nucleare, la prepararea radioizotopilor etc.

Alături de celelalte metode, un aport deosebit îl aduce procedeul topirii zonare. Procedeul a fost pus la punct de W. G. P f a n n [1] cu ocazia preparării germaniului și apoi de G. C h a u d r o n și colaboratorii [2, 3, 4] la purificarea aluminiului, fierului și uraniului. J. L. R i c h a r d s [5] a obținut prin acest procedeu galii pur. În ultimul timp P. S ü e, J. P a u l y și A. N o v a i l l e [6] au purificat pentru prima dată amestecuri de săruri și anume: KNO_3 de $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_2$, K_2SO_4 și K_3PO_4 . H. C. W o l f și H. P. D e u t s c h [7] aplicînd procedeul la chimia organică, purifică naftalina de antracen iar G. H e s s e și H. S c h i l d k n e c h t [8] separă ceara de alcoolii grei.

Metoda constă din topirea unei anumite zone dintr-o bară sau lingou și deplasare lentă a acestei zone topite de-a lungul barei astfel ca în permanență să avem o fază solidă și una lichidă. În acest mod are loc o veritabilă extracție solid-lichid care duce în cele din urmă la o redistribuire a impurităților tot mai accentuată.

Coeficientul de repartiție (K) al impurităților în substanța supusă rafinării este dat după legea lui Berthelot-Nernst de raportul dintre concentrația lui în faza solidă (C_s) și în cea lichidă (C_l): $K = C_s / C_l$. În cazul cînd $K < 1$ impuritățile se vor acumula în lichid și vor fi aduse de zona topită la capătul opus direcției de antrenare a barei. Invers cînd $K > 1$ impuritățile se vor acumula în faza solidă și se vor dirija în capul barei ce corespunde cu direcția de antrenare. Practic se procedează la deplasarea lentă a unei nacele ce conține sistemul de studiat printr-un cuptor ce permite o topire zonară de o anumită lățime,

permanent existind o suprafață între faza solidă și cea lichidă (fig. 1). Uneori când nacela trebuie protejată de aer se păstrează în atmosferă de azot închisă într-un tub de cuarț de astă dată deplasându-se cuptorul de-a lungul nacellei. Ecuația generală a topirii zonare a fost dedusă de W. T. Read [9] și este de forma :

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1 - K) \cdot e^{-Kx/l}$$

unde : C_s — este concentrația impurităților în faza solidă, C_0 — concentrația inițială a impurităților, K — coeficientul de repartiție, x — distanța de la zona topită la capătul barei, l — lungimea zonei topite.

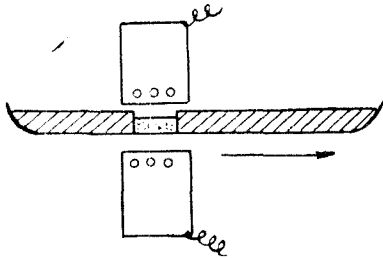


Fig. 1.

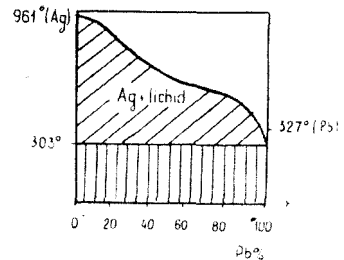


Fig. 2.

Repetind topirea zonală a unei bare, se pot atinge rafinări foarte înaintate. Pentru realizarea acestui scop s-au construit instalații cu mai multe cuptoare, așezate la distanță încât la o singură trecere bara să se topească de atâtea ori câte cuptoare are instalația. În operația de topire zonală este important să se determine o serie de factori ca : viteza optimă de deplasare, lungimea zonei topite, lungimea probei, distanța dintre zone, grosimea barei și temperatura de topire. Pentru urmărirea rafinării se folosesc diferite metode cum ar fi : măsurarea rezistivității electrice, metoda spectrografică sau metoda izotopilor radioactivi.

În nota de față se prezintă un prim studiu de rafinare a plumbului de argint. Metoda de lucru a constat din prepararea unui aliaj de plumb-argint marcat cu argint radioactiv (^{110}Ag) cu un conținut total de $7,6 \cdot 10^{-3}\text{g}$ Ag. Aliajul a fost turnat într-o nacelă lată de 0,5 cm și lungă de 10 cm și deplasat printr-un cuptor inelar cu o viteză de 9 mm/h la temperatura de 350°C . Așa cum se vede din fig. 2, la concentrații mici de argint, aliajul plumb-argint se topește sub 350°C [10]. Lățimea topiturii a fost permanent de 1 cm. Repartizarea radioargintului în aliaj s-a urmărit cu un detector de radiații înainte de rafinare și după fiecare trecere, pe suprafețe de $0,5\text{ cm}^2$ grație unui blindaj de plumb. Reprezentând grafic în ordonată concentrația impurităților (greutate/unitate de volum) respectiv activitatea (în puls/min) pe $0,5\text{ cm}^2$ în funcție de lungimea lingo-

Tabelul nr. 1

| Numărul trecerilor | Activitatea pe cm în puls/min | | | | | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 0 | 1512 | 1498 | 1524 | 1496 | 1498 | 1515 | 1516 | 1498 | 1473 | 1489 |
| 1 | 698 | 1158 | 1324 | 1360 | 1370 | 1369 | 1375 | 1378 | 1698 | 2646 |
| 4 | 14 | 311 | 726 | 940 | 1256 | 1364 | 1472 | 1802 | 2445 | 3805 |

ului în procente, se obțin familii de curbe fiecare caracterizând gradul de rafinare după fiecare trecere (fig. 3).

După cum se constată din tabelul 1 și din figura 3, după o singură trecere a aliajului de plumb prin instalația de topire zonară, se obține o mișcare apreciabilă a cantității de argint la una din extremitățile nacelei și o creștere corespunzătoare către extremitatea opusă. Astfel pe primul centimetru scăderea concentrației în argint este de 2,1 față de cea inițială. Extracția argintului din plumb se accentuează și mai mult în măsura în care se înmulțește numărul trecerilor, ajungându-se ca numai după 4 treceri, concentrația în argint să scadă pe primul centimetru al nacelei de 107 ori față de cea inițială.

Toate experiențele efectuate dovedesc că aplicând metoda topirii zonare este posibilă purificarea plumbului de argint pînă la valori foarte înaintate.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

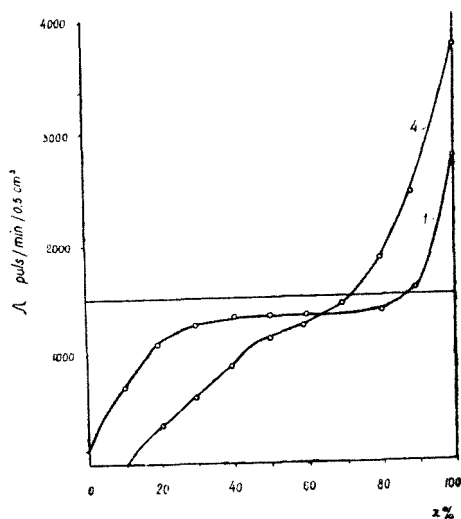


Fig. 3.

BIBLIOGRAFIE

1. W. G. Pfann, „J. Metals”, **4**, 747 [1952].
2. G. Chaudron, „Bull. Soc. chim.”, **1**, 419 [1954].
3. J. Talbot, P. Albert, G. Chaudron, „C.r.”, **244**, 1577 [1957].
4. P. Albert, O. Dimitrov, J. Lehericy, G. Chaudron, „C.r.”, **244**, 965 [1957].
5. J. L. Richards, „Nature”, **177**, 182 [1956].
6. P. Süe, J. Pauly, A. Novaille, „Bull. Soc. chim.”, **1**, 593 [1958].

7. H. C. Wolf, H. P. Deutsch, „Naturwissenschaften”, **41**, 425 (1954).
 8. G. Hesse, H. Schildknecht, „Angew. Chem.”, **68**, 641 (1956).
 9. H. Reiss, *Matematическиi analiz professorovskoi plovki*, Izd. Lit. Moskva, 1957, p. 207—223.
 10. P. Pascal, *Traité de chimie minérale*, **12**, 480 (1934).

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЗОНАЛЬНОЙ ПЛАВКИ (I)

Рафинирование свинца от серебра

(Резюме)

Работая со сплавом свинец-серебро, меченным изотопом с ^{110}Ag , авторы прослеживали рафинирование свинца от серебра посредством метода зональной плавки. Сплав свинец-серебро был вложен в лодочку для сжигания в длину 10 см. и в ширине 0,5 мм., проведенную через кольцевую печь со скоростью 9 мм/час, при температуре в 350°C. После каждого прохождения прослеживалось распределение серебра с помощью детектора излучений.

Полученные результаты показывают, что после 4 прохождений получается уже снижение содержания серебра у одного из концов стержня, в 107 раз по сравнению с начальным содержанием. Эти эксперименты доказывают возможность очищения свинца от серебра посредством вышеупомянутого метода.

RAFFINAGE DES MÉTAUX PAR LA MÉTHODE DE FUSION ZONAIRE (I)

Raffinage du plomb d'argent

(Résumé)

Travaillant sur un alliage plomb-argent marqué à ^{110}Ag , les auteurs ont étudié le raffinage du plomb d'argent par la méthode de fusion zonaire. L'alliage plomb-argent a été déposé dans une nacelle longue de 10 cm. et large de 0,5 cm, qu'on a promené dans un four annulaire à la vitesse de 9 mm/h et à la température de 350°C. A chaque passage on a relevé la répartition de l'argent avec un détecteur de radiations.

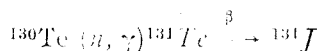
Les résultats obtenus montrent qu'après 4 passages on obtient déjà une diminution du contenu argent à l'une des extrémités de la barre 107 fois plus élevée qu'au début. Ces expériences prouvent la possibilité de purifier le plomb d'argent par la méthode en question.

SEPARAREA IODULUI RADIOACTIV DE TELUR PRIN METODA RADIOCROMATOGRAFICĂ

de

GHEORGHE MARCU și FLORIAN TOLEA

Iodul radioactiv este unul dintre radioizotopii care și-a găsit un larg câmp de aplicare în chimie, biochimie, medicină și alte domenii de cercetare. Cerințele crescînde de radioiod au reclamat găsirea de metode de separare și purificare tot mai avansate. După cum se știe, iodul radioactiv se obține prin iradierea telurului elementar, a oxizilor săi sau a acizilor corespunzători, cu neutroni lenti, cînd se produc următoarele reacții nucleare :



Caracteristicile radiochimice și schema de dezintegrare a iodului radioactiv sînt date în figura 1.

În mod curent separarea iodului radioactiv de telur se realizează prin procedee chimice [1,2]. Telurul iradiat se dizolvă prin tratare cu NaOH, iodul se oxidează la iodat cu permanganat de potasiu și apoi se reduce cu acid oxalic la iod elementar în prezență de acid sulfuric. În cele din urmă radioiodul se distilă și se recepționează în apă sau iodură de potasiu. Metodele de separare pe această cale sau prin variantele ei în general sînt laborioase. În ultimul timp pentru separarea și purificarea radioiodului s-au elaborat metode bazate pe schimbători de ioni [3, 4, 5].

Lucrarea de față și-a propus să studieze posibilitatea separării iodului radioactiv de telur după dizolvarea țintei iradiate prin metoda radio-cromatografică pe hîrtie, metodă care este tot mai larg folosită în analiza sistematică și la separarea amestecurilor de anioni [6, 7, 8, 9, 10].

Trebuia deci găsit solventul de irigare cel mai potrivit spre a obține preparate de iod de activitate specifică mare și de puritate înaintată. Experiențele s-au făcut pe hîrtie Whatman nr. 1. Privitor la solvenții de irigare, în cazul anionilor în general se întrebuintează ca fază mobilă alcoolii etilic, n-propilic, izopropilic, butilic, izobutilic sau acetonă, la care se adaugă un component bazic : amoniac, piridină, colidină etc. și apă.

Pentru separarea iodurii de celelalte halogenuri, clorură și bromură, M. L e d e r e r [6] lucrează cu alcool butilic saturat cu amoniac 15 n, sau cu soluții tampon acetice [7]. F. H. P o l l a r d [9] recomandă folosirea amestecului de alcool butilic + piridină + amoniac + apă (80 : 40 : 75 : 5) iar pentru separarea anionilor JO_4^- , JO_3^- , BrO_3^- , ClO_4^- sistemul: alcool etilic-apă-amoniac 15 n (30 : 10 : 5). Relativ la separarea telurului când se găsește sub formă de telurit (TeO_3^{2-}) s-au găsit puține referiri [7] însă nici una nu abordează posibilitatea separării anionului teluric de anionii iodului.

Pe baza acestor indicații s-a trecut la elaborarea unei metode care să permită separarea ionilor de telur de cei de iod prezenți în sistemele rezultate în urma dizolvării țintelor de telur după iradiere cu neutroni. În acest scop s-a urmărit mai întâi comportarea individuală a ionilor de TeO_3^{2-} , J^- , JO_3^- în 8 tipuri de solvenți de irigare. După cum rezultă din tabelul nr. 1 cei mai convenabili solvenți pentru sistemele date sînt: alco-

Tabelul nr. 1

| Nr. crt. | Solvent de irigare (raport volumetric) | R_f | | |
|----------|--|-------|----------|--------------|
| | | J^- | JO_3^- | TeO_3^{2-} |
| 1 | Alcool n-propilic- NH_3 conc. (4 : 1) | 0,920 | 0,126 | 0,152 |
| 2 | Alcool n-propilic-Py (4 : 1) | 0,147 | 0,0 | 0,0 |
| 3 | Alcool n-propilic-Py- NH_3 conc. (4 : 2 : 1) | 0,855 | 0,005 | 0,040 |
| 4 | Butanol- NH_3 conc. (la saturație) | 0,260 | 0,0 | 0,032 |
| 5 | Butanol-Py (3 : 1) | 0,736 | 0,0 | 0,110 |
| 6 | Alcool n-amilic- NH_3 conc. (4 : 1) | 0,0 | 0,0 | 0,002 |
| 7 | Alcool n-amilic-Py (2 : 1) | 0,094 | 0,0 | 0,061 |
| 8 | Alcool n-amilic-Py- NH_3 conc. (2 : 1 : 1) | 0,200 | 0,0 | 0,0 |

olul n-propilic-amoniac conc. (4 : 1) și alcoolul n-propilic-piridină-amoniac conc. (4 : 2 : 1), care permit separarea iodului ca iodură de telurit. În ambele cazuri iodul din iodură migrează aproape de frontul solventului avînd $R_f = 0,92$ respectiv 0,855, pe cînd telurul rămîne la punctul de încărcare în anionul teluric. Alături de telur se găsește permanent și iodul din anionul iodat, fapt constatat și în cazul celorlalți solvenți de irigare studiați. De aceea, pentru separarea totală a iodului este necesară înainte de separare transformarea iodului în iodură. Metoda prezintă însă avantajul atunci cînd se urmărește gradul de repartizare a iodului între iodură și iodat. Pe baza acestor observații s-au analizat amestecurile de $TeO_3^{2-} + J^-$; $TeO_3^{2-} + JO_3^-$ și $TeO_3^{2-} + J^- + JO_3^-$ în cei doi solvenți de irigare amintiți. După uscarea cromatogramele au fost analizate cu ajutorul unui detector de radiații.

1. În cazul irigării în alcool n-propilic-amoniac conc. (4 : 1) așa cum se constată din fig. 2, totdeauna iodul sub formă de iodură migrează aproape de frontul solventului, pe cînd telurul sub formă de telurit amestecat

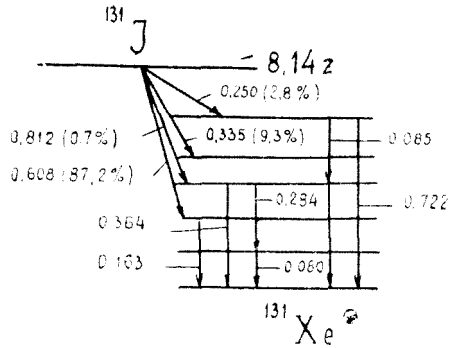


Fig. 1.

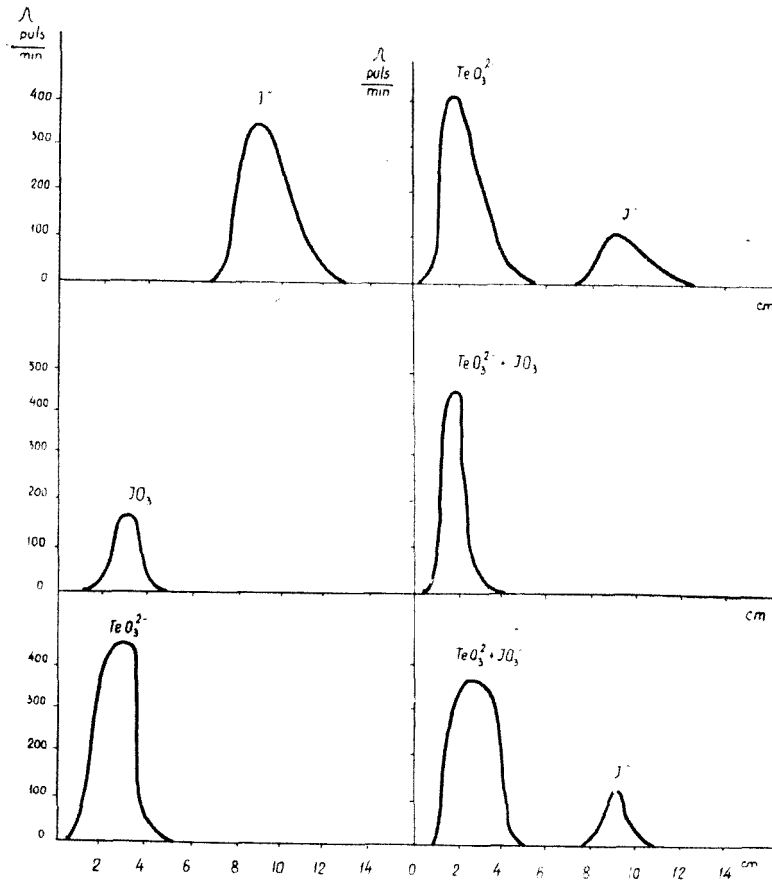


Fig. 2.

cu iodul conținut de iodat rămân la punctul de încărcare oferind o separare netă și fără cometă.

2. În cazul irigării în alcool n-propilic-amoniac conc. (4 : 2 : 1) rezultatele sînt comparabile cu cele de mai înainte așa cum se vede din fig. 3, separarea iodului din iodură fiind netă.

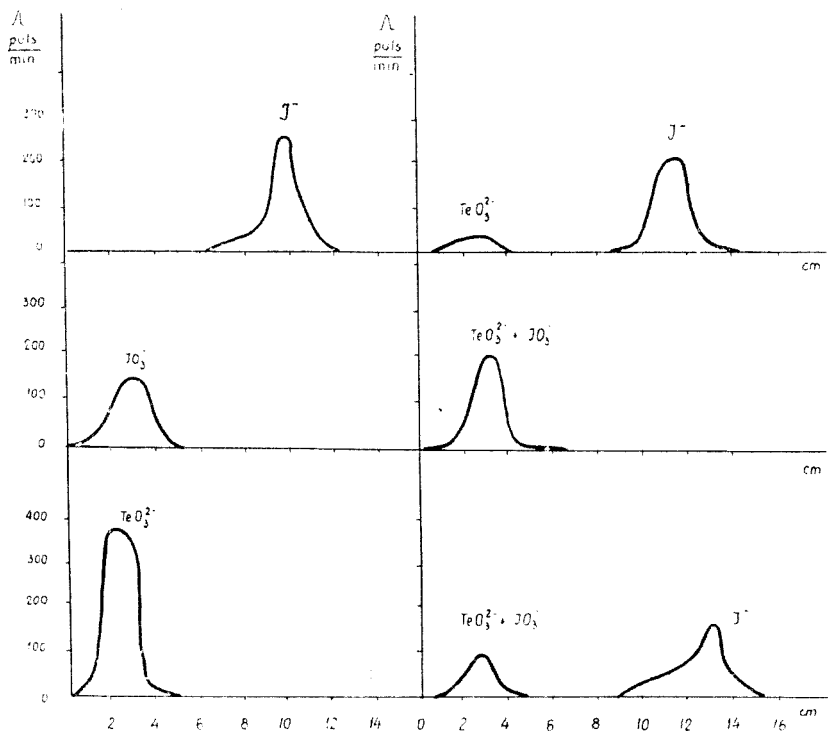


Fig. 3.

În concluzie, rezultă că folosind unul din solvenții de irigare amintiți, este posibilă separarea iodului din iodură din sistemele ce conțin în amestec TeO_3^{2-} și IO_3^- .

Metoda este indicată pentru obținerea de surse de iod activ cu activitatea specifică mare și cu o puritate remarcabilă, precum și pentru controlul purității preparatelor de iod activ.

BIBLIOGRAFIE

1. A. N. Nesmeianov, A. V. Lapikți, *Poluacnie radioactivnîh izotopov*, Goshtimizdat, Moscva, 1954.
2. A. N. Murin, V. D. Nefedov, J. A. Iutlandov, „Analele romino soviétique, Chimie”, **2**, 5 [1956].
3. R. Munze, „J. prakt. Chem.”, **7**, 262 [1959].
4. E. Kleeman, „J. Chromatog.”, **3**, 275 [1960].
5. M. W. Green, „US”, **2**, 942 [1960].
6. M. Lederer, *Progrès récents de la chromatographie*. II. Chimie minérale, Paris, 1952.
7. E. Pluchet, M. Lederer, „J. Chromatog.”, **3**, 290 [1960].
8. G. Grasinii, M. Lederer, „J. Chromatog.”, **2**, 226 [1959].
9. F. H. Pollard, „J. Chem. Soc. (London)” **1951**, 470.
10. I. M. Pais, K. Macek, *Cromatografia pe hîrtie*, traducere din limba cehă, Ed. tehnică București, 1960.

ОТДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА ТЕЛЛУРА С ПОМОЩЬЮ РАДИОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

(Резюме)

Авторы разработали метод отделения йода из йодида в системе $\text{TeO}_3^{2-} + \text{JO}_3^- + \text{J}^-$ с помощью бумажного радиохроматографического метода. Установилось, что наилучшие ирригационные растворители следующие: *n*-пропиловый спирт - концентрированный аммиак (4:1) и *n*-пропиловый спирт - пиридин - концентрированный аммиак (1:2:1). В этих случаях ион J^- мигрирует вблизи от фронта ирригационного растворителя, тогда как анионы TeO_3^{2-} и JO_3^- остаются на зарядной точке.

SÉPARATION DE L'IODE RADIOACTIF DU TELLURE PAR LA MÉTHODE RADIOCHROMATOGRAPHIQUE

(Résumé)

Les auteurs ont élaboré une méthode de séparation de l'iode du iodure dans le système $\text{TeO}_3^{2-} + \text{JO}_3^- + \text{J}^-$ par le procédé radiochromatographique sur papier. On a constaté que les meilleurs solvants d'irrigation sont : l'alcool *n*-propylique-ammoniac conc. (4 : 1) et l'alcool *n*-propylique-pyridine-ammoniac conc. (1 : 2 : 1). L'ion de J^- migre alors à proximité du front du solvant d'irrigation, tandis que les anions de TeO_3^{2-} et de JO_3^- restent au point de chargement.

ANALIZA SOLUȚIILOR DE HIDROXID DE SODIU PRIN METODA REFLEXIEI RADIĂȚIILOR β

de
GHEORGHE MARCU și GHEORGHE MURGU

În continuarea studiilor legate de aplicarea izotopilor radioactivi la analiza chimică s-a extins metoda de analiză prin reflexia radiățiilor β de la sistemele solide, la soluții de combinații chimice anorganice și anume la soluțiile de hidroxid de sodiu pur și în amestec cu clorură de sodiu [1].

Primele lucrări de acest gen au fost descrise de L. D a u g u y și L. Q u i v y [2] care au studiat soluțiile apoase de iodură de potasiu, iodură de bariu, azotat de plumb, clorură de bariu, clorură de litiu, precum și soluții de compuși organici ca de exemplu amestecuri de acetonă și bromoform.

Metoda de analiză constă din iradierea suprafeței soluției în cauză cu ajutorul unei surse de radiatii β de 15-30 mC de ^{204}Tl sau ^{137}Cs . Radițiile β reflectate de către soluție, se înregistrează cu ajutorul unui detector de radiatii astfel ecranat ca să nu primească direct radiatii de la sursă așa cum arată fig. 1.

Reprezentînd grafic pe ordonată patratul numărului de particule

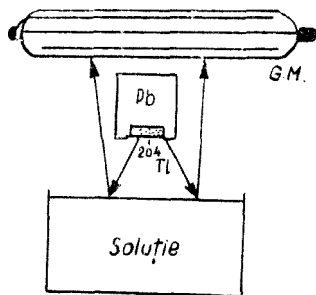


Fig. 1.

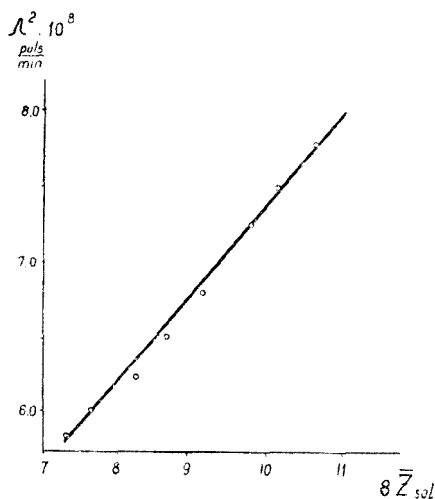


Fig. 2.

β reflectate pe minut (A^2) iar pe abscisă produsul dintre densitatea (ρ) și numărul atomic fictiv (Z_{sol}) la o serie de soluții ce conțin aceiași componenți, dar de concentrații diferite, se obține curba de etalonare

(fig. 2). Numărul atomic fictiv al soluției (Z_{sol}) se determină cu ajutorul relației:

$$Z_{sol} = fZ_p + \frac{(100 - p)Z_{H_2O}}{100}$$

unde: Z_p — este numărul atomic fictiv al substanței dizolvate P ,
 Z_{H_2O} — numărul atomic fictiv al apei, egal cu 7,22,
 p — concentrația în procente de substanță dizolvată P .

Pentru determinarea numărului atomic fictiv (Z_p) al substanței dizolvate P de formă C_mD_n se folosește relația:

$$Z_{C_mD_n} = \frac{m \cdot A_C Z_C + n \cdot A_D Z_D}{m \cdot A_C + n \cdot A_D}$$

unde: A_C și A_D — reprezintă numerele de masă ale constituienților,
 Z_C și Z_D — numerele atomice ale constituienților și
 m și n — numărul atomilor din moleculă.

Odată trasată curba de etalonare pentru un anumit sistem este posibilă determinarea rapidă a concentrației unei soluții necunoscute din cadrul aceluși sistem prin simpla înregistrare a radiației β reflectate într-un timp determinat. Prin extrapolare la abscisă de la valoarea de pe curbă ce corespunde activității măsurate, se obține produsul $\rho \cdot Z_{sol}$. Se măsoară densitatea soluției și se calculează Z_{sol} , apoi cu ajutorul relației:

$$\rho \cdot \frac{100}{\rho_0} = \frac{Z_{sol} - \bar{Z}_{H_2O}}{Z_p - \bar{Z}_{H_2O}} \cdot 100$$

se calculează concentrația procentuală a soluției pentru componenta P . Acest lucru se poate efectua și grafic în felul următor: în graficul din fig. 3 se înscriu pe ordonată valorile numărului atomic fictiv (Z) din domeniul soluțiilor cu care se lucrează iar pe abscisă concentrația procentuală (p) a uncia din componente. Din valorile Z_{H_2O} și ale uncia din soluțiile de etalonare Z_{PI} se construiește curba de etalonare care odată trasată poate fi folosită la stabilirea concentrației p dacă se cunoaște Z_{sol} .

Graficul din fig. 4 permite stabilirea directă a concentrației p din valoarea radiației β reflectate (A). În partea de deasupra a graficului se înscrie pe ordonată intensitatea radiației β reflectate (A) iar pe abscisă numărul atomic fictiv (Z). Cunoșcând valoarea Z_{H_2O} și a unei soluții etalon Z_{PI} se construiește curba de etalonare superioară. În partea de jos a graficului se reprezintă pe ordonată concentrația p iar pe abscisă numărul atomic fictiv (Z). Cu o dreaptă se unește valoarea Z_{H_2O} din primul grafic cu valoarea Z_p a compusului dizolvat. Dacă vrem să determinăm concentrația p la o soluție necunoscută, de la valoarea intensității radiației β reflectate (A) se duce o paralelă pînă în punctul A, apoi una la ordonată pînă în în punctul B. Paralela la abscisă dusă din acest punct dă tocmai valoarea lui p .

Relativ la aceste metode cităm lucrările lui K. K r o m p t o n [3], G. G. J o r d a n [4] și J. K o h l [5].

În comunicarea de față s-au studiat soluțiile de hidroxid de sodiu pur și în amestec cu clorură de sodiu, de diferite concentrații, știut fiind că în nenumărate laboratoare și industrii se întâlnesc astfel de sisteme.

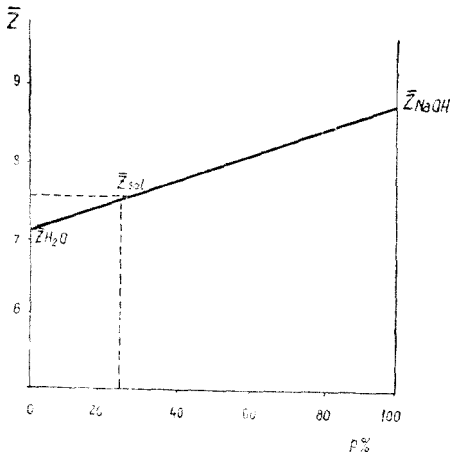


Fig. 3.

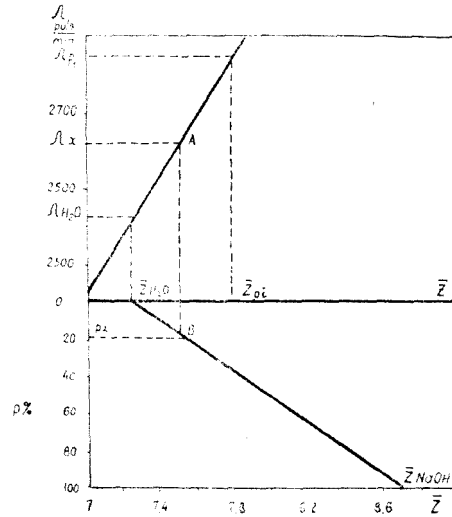


Fig. 4.

1. Pentru studiul soluțiilor de NaOH pur s-au folosit soluții riguros determinate în domeniul de concentrație 5,11—37,90 g% ceea ce corespunde la 53,88—572 g/l și de densitate 1,055—1,410 g/cm³. Aceste valori ca și cele ale numărului atomic fictiv (Z_{sol}) și ale produsului $\rho \cdot Z_{sol}$ se găsesc trecute în tabelul 1. Experiențele au fost efectuate cu ajutorul instalației din fig. 1. Mediile mai multor determinări ale intensității radi-

Tabelul nr. 1

Analiza soluțiilor de NaOH pur

| Nr. probe | Concentrația NaOH | | ρ | Z_{sol} | $\rho \cdot Z_{sol}$ | Λ puls/min | Eroarea medie |
|-----------|-------------------|--------|--------|-----------|----------------------|--------------------|---------------|
| | % | g/l | | | | | |
| 1 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 7,22 | 7,22 | 24107 | ~0,05% |
| 2 | 5,11 | 53,88 | 1,055 | 7,29 | 7,64 | 24563 | |
| 3 | 10,10 | 112,08 | 1,110 | 7,34 | 8,14 | 24989 | |
| 4 | 15,09 | 175,80 | 1,165 | 7,44 | 8,66 | 25497 | |
| 5 | 20,07 | 244,88 | 1,220 | 7,52 | 9,17 | 26172 | |
| 6 | 25,10 | 320,00 | 1,275 | 7,60 | 9,69 | 26955 | |
| 7 | 29,73 | 393,88 | 1,325 | 7,65 | 10,16 | 27427 | |
| 8 | 34,03 | 466,00 | 1,370 | 7,73 | 10,59 | 27979 | |
| 9 | 37,90 | 572,00 | 1,410 | 7,79 | 10,98 | 28407 | |

ațiilor β reflectate în puls/min pentru fiecare caz în parte se găsesc trecute în tabelul 2, unde de asemenea s-au înscris și valorile patratului intensității radiațiilor β reflectate. Reprezintă grafic patratul vitezei

Tabelul nr. 2

Analiza soluțiilor de NaOH pur în funcție de diferite surse de radiații β -active

| Nr. probei | Concentrația NaOH % | A puls/min | | | A ² puls/min | | |
|------------|---------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| | | 204 _{Tl} | 32 _P | 185 _W | 204 _{Tl} | 32 _P | 185 _W |
| 1 | 0,0 | 24107 | — | — | 5,84 10 ⁸ | — | — |
| 2 | 5,11 | 24563 | 53317 | 6567 | 6,03 10 ⁸ | 2,84 10 ⁹ | 4,32 10 ⁷ |
| 3 | 10,10 | 24989 | 54047 | 6276 | 6,24 10 ⁸ | 2,92 10 ⁹ | 3,93 10 ⁷ |
| 4 | 15,09 | 25497 | 55312 | 6299 | 6,49 10 ⁸ | 3,05 10 ⁹ | 3,96 10 ⁷ |
| 5 | 20,07 | 26172 | 56360 | 6401 | 6,84 10 ⁸ | 3,17 10 ⁹ | 4,10 10 ⁷ |
| 6 | 25,07 | 26955 | 57617 | 6440 | 7,26 10 ⁸ | 3,32 10 ⁹ | 4,14 10 ⁷ |
| 7 | 29,73 | 27427 | 59394 | 6454 | 7,51 10 ⁸ | 3,52 10 ⁹ | 4,16 10 ⁷ |
| 8 | 34,03 | 27979 | 59649 | 6526 | 7,82 10 ⁸ | 3,55 10 ⁹ | 4,25 10 ⁷ |
| 9 | 37,90 | 28407 | — | — | 8,07 10 ⁸ | — | — |

de înregistrare (A²) în funcție de concentrația procentuală a soluțiilor de NaOH (fig. 2) se obține o dependență liniară, dreaptă având o înclinare apreciabilă fapt care permite determinarea soluțiilor de NaOH cu o eroare foarte mică. Din tabelul 2 se constată că la o variație în jur de 5 g NaOH % corespunde în medie o variație de 563 puls/min, adică cca. 110 puls/min pentru un procent. Această justifică marea sensibilitate a metodei alături de timpul scurt necesar efectuării unei analize care este de cca. 2 minute.

2. Totodată s-a urmărit și variația vitezei de înregistrare în funcție de energia radiațiilor β reflectate. În acest scop s-au repetat experiențele cu mai multe tipuri de surse β -active și anume cu : ²⁰⁴Tl, ³²P și ¹⁸⁵W,

Tabelul nr. 3

Proprietățile radiochimice ale surselor β -active folosite

| Radioizotopul folosit | Perioada de înjumătățire | Tipul radiației | Energia radiației MeV |
|-----------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|
| 185 _W | 76 s | β^- | 0,430 |
| 204 _{Tl} | 3,6 a | β^- | 0,760 |
| 32 _P | 14,3 s | β^- | 1,70 |

ale căror caracteristice se găsesc date în tabelul 3. Așa cum arată curbele din fig. 5 obținute pentru fiecare caz în parte cele mai bune rezultate se obțin cu ajutorul surselor de ²⁰⁴Tl care are și perioada de înjumătățire cea mai convenabilă. Rezultatele concordă cu observațiile făcute de L. Joffe și K. Justus [6] care au stabilit că cu creșterea energiei maxime a radiațiilor β , scade intensitatea radiației reflectate (fig. 6), proporționalitatea păstrându-se pînă la energii de 1 MeV.

3. Un alt sistem studiat a fost cel de soluții de NaOH 15% respectiv 175,80 g/l conținând cantități variabile de NaCl de la 5-20% adică până la valoarea de saturație. În astfel de sisteme de NaOH cu conținut apreciabil de NaCl este posibilă determinarea cu precizie a conținutului de NaCl prin reflexia radiatiilor β , deoarece valoarea numărului atomic fictiv al clorurii de sodiu este de 14,64 aproape dublă față de cea a hidroxidului

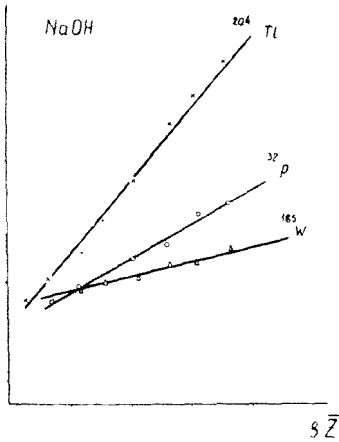


Fig. 5.

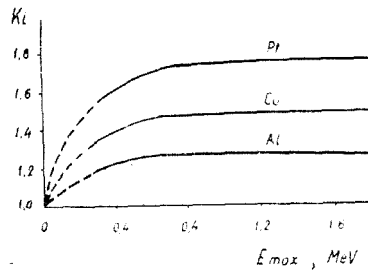


Fig. 6.

Tabelul nr. 1

Analiza soluțiilor de NaCl 5-20% în prezența de NaOH 15%

| Sistemul analizat NaOH - NaCl | | Z_{sol} | ρ | $\rho \cdot \bar{Z}_{sol}$ | A | | Eroarea medie |
|----------------------------------|-----|-----------|--------|----------------------------|----------|-------------------|---------------|
| | | | | | puls/min | | |
| 15% | 0% | 7,44 | 1,165 | 8,70 | 24914 | $6,21 \cdot 10^8$ | ~0,2% |
| 15% | 5% | 7,80 | 1,199 | 9,35 | 25930 | $6,72 \cdot 10^8$ | |
| 15% | 10% | 8,16 | 1,235 | 10,07 | 26592 | $7,07 \cdot 10^8$ | |
| 15% | 15% | 8,52 | 1,252 | 10,66 | 27654 | $7,64 \cdot 10^8$ | |
| 15% | 20% | 8,88 | 1,270 | 11,27 | 28609 | $8,18 \cdot 10^8$ | |

de sodiu 8,74. În schimb aici, nu se mai poate determina direct conținutul de NaOH. După cum se vede din tabelul 4 și din fig. 7, dependența dintre patratul vitezei de înregistrare și produsul $\rho \cdot \bar{Z}_{NaCl}$ este liniară, iar panta dreptei este mare.

În concluzie :

Folosind metoda de analiză prin reflexia radiatiilor β se pot determina :

1. Leșiile de NaOH de orice concentrație (în limitele solubilității) cu precizie de 0,05%, durata unei analize fiind de cca. 2 minute.

2. Concentrația NaCl dizolvată în NaOH dacă aceasta e mai mare ca

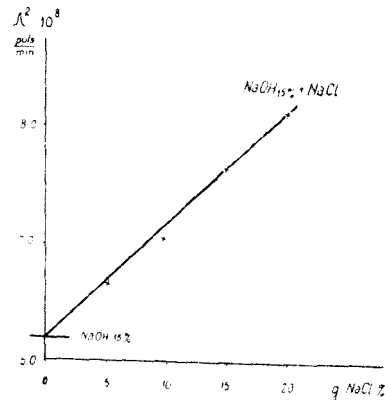


Fig. 7.

5%. (Valori mai mici de NaCl nu jenuază apreciazabil determinarea NaOH.)

3. Totodată s-a stabilit că sursele de ^{204}Tl sînt superioare pentru astfel de analize surselor de ^{32}P și ^{185}W .

Metoda prezentată poate aduce servicii în laboratoare la analiza rapidă a soluțiilor de NaOH și în industrie mai ales în uzinele de produse clorosodice unde poate fi adaptată condițiilor specifice. Metoda se pretează și la înregistrarea automată a concentrațiilor de NaOH și NaCl dacă detectorul de radiații se concentrează la un integrator cu seriere automată.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Gh. Marcu și Gh. Murgu, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai”, *Chemia*, Cluj, sub tipar.
2. L. Danguy, R. Quivy, „J. Physique et du Radium”, april [1956] p. 320.
3. K. Krompton, „Material međunarodnoi konferenĳi”, nr. 12 [1955], Geneva.
4. G. G. Jordan, „Priboroſtroenie. Izd. A. N. SSSR, [1958] p. 223.
5. J. Kohl, „Chem. Engeng. Progr.” **48** [1952] p. 611.
6. L. Joffe, K. Justus, „J. Chem. Soc.”, **5** [1949] p. 341.

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЙ β

(Резюме)

В настоящей работе приводится систематическое изучение зависимости силы излучений β , отраженных концентрацией растворов NaOH в промежутке между 0—572 г/л, и концентрацией NaCl в растворах NaOH с плотностью 1,165 г/см³, 175,80 г/л соответственно.

Также, была изучена зависимость регистрационной скорости в зависимости от энергии излучений β , устанавливаясь, что источники ^{204}Tl превосходят источники ^{32}P и ^{185}W .

На основе полученных результатов разработан весьма быстрый метод анализа растворов NaOH и содержания NaCl, когда последний превышает значение 5%, метод применяемый при автоматической проверке производства.

ANALYSE DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE SODIUM PAR LA MÉTHODE DE RÉFLEXION DES RADIATIONS β

(Résumé)

Le présent article relate une étude systématique de la dépendance de l'intensité des radiations β réfléchies par la concentration des solutions de NaOH dans l'intervalle 0—572 g/cm³ et par la concentration NaCl dans les solutions de NaOH de densité respective 1,165 g/cm³ et 175,80 g/l.

On a étudié de même la dépendance de la vitesse d'enregistrement en fonction de l'énergie des radiations β et l'on a établi que les sources de ^{204}Tl sont supérieures à celles de ^{32}P et ^{185}W .

A partir des résultats acquis, on a élaboré une méthode très rapide d'analyse des solutions de NaOH et du contenu de NaCl lorsque celui-ci dépasse la valeur de 5%, méthode qui se prête au contrôle automatique de la fabrication.

NOI DIMETILGLIOXIMAȚI COBALT-(III)-AMINICI CU ORTO- ȘI PARA-ETOXI-ANILINĂ

de

Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI și B. BŐHM

Substituenții din nucleul aromatic își exercită influența asupra bazicității, respectiv a capacității de coordinare a aminelor aromatice în nucleul complexelor metalelor tranziționale.

Substituenții electronrespingători, cum ar fi grupele alchilice, măresc densitatea electronică în jurul atomului de azot al aminelor, prin urmare și bazicitatea aminelor respective. Astfel acești substituenți ușurează formarea legăturilor covalente cu metale. Cercetările lui A. V. A b l o v în domeniul dimetilgloximaților cobaltici confirmă aceste considerațiuni [1,4 — 6].

În schimb substituenții cu efect inductiv negativ ($-I$): Cl, Br, J, NO_2 , OH, OR acționează în sens contrar, când ele se află în poziție „meta” față de gruparea amino. Când însă ele se află în poziția „orto” sau „para”, pe lângă efectul lor inductiv negativ ($-I$) au și un efect de conjugare (E_s), care acționează în unele cazuri (NO_2) în același sens ($-E_s$), avînd ca urmare micșorarea mai pronunțată a bazicității grupării amino.

În cazul unor substituenți cu efect $-I$, ca OCH_3 , OC_2H_5 , are loc o conjugare antagonistă ($+E_s$) cu un efect puternic și prin urmare acești substituenți măresc bazicitatea aminelor aromatice.

Aceste considerațiuni se oglindesc și din datele cuprinse în tabelul nr. 1, în care sînt trecute constantele din disociere ale mai multor derivați de substituție ai anilinei. Problema influenței naturii chimice a aminelor coordinate asupra formării și proprietăților fizico-chimice ale combinațiilor cobalt-(III)-aminice nu a fost studiată pînă în prezent.

Formarea combinațiilor cobalt-(III)-aminice este influențată pe de o parte de natura chimică și de poziția substituenților pe nucleul aromatic, și pe de alta de proprietățile învelișului electronic exterior al atomului central.

Continuînd studiile noastre preparative [2,3] pentru elucidarea acestei probleme, am examinat o serie de amine aromatice pentru obținerea combinațiilor bis-dimetilgloximato-amin-cobaltice.

S-a constatat astfel că nitro- și carboxi-derivații anilinei — ca meta-nitro-anilina, orto-nitro-anilina, para-nitro-anilina, 2,4-dinitro-anilina, acidul orto-amino-benzoic, acidul para-amino-benzoic — fiind baze foarte slabe, nu se coordonează la cobalt, nu formează derivați bis-dimetilgloximato-bis-aminocobaltici.

Tabelul nr. 1

Constantele de disociere a unor amine aromatice.

| Denunțarea aminei | Constanta de disociere |
|--------------------|------------------------|
| Anilină | $4,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Orto-clor-anilină | $9 \cdot 10^{-12}$ |
| Meta-clor-anilină | $8,5 \cdot 10^{-12}$ |
| Meta-brom-anilină | $9,38 \cdot 10^{-12}$ |
| Para-nitro-anilină | $1,3 \cdot 10^{-15}$ |
| Orto-nitro-anilină | $7,4 \cdot 10^{-15}$ |
| Orto-etoxi-anilină | $4,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Para-etoxi-anilină | $2,15 \cdot 10^{-9}$ |

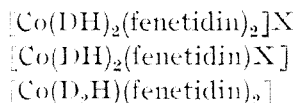
După cum se vede din tabelul nr. 1, constanta de disociere a orto- și para-etoxi-anilinei (orto- și para-fenetidinei) este mult mai mare decât cea a cloro-, bromo- și nitro-derivaților.

Aceasta se explică prin faptul că, contrar grupării CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, substituenții halogeni au efect inductiv puternic ($-I$) și efect de conjugare mult mai slab ($+E_c$). În consecință ele slăbesc densitatea de electroni a nucleului aromatic.

Efectul grupării nitro- reiese din cele spuse de mai sus.

Pe baza valorilor constantelor de disociere este foarte posibilă coordinarea orto- și para-fenetidinei în nucleul complexilor dimetilgloximato-cobaltici, în mod analog cu formarea derivaților bis-dimetilgloximato-bis-anilin, bis-dimetilgloximato-bis-orto-toluidin-, bis-dimetilgloximato-bis-para-toluidin-cobaltici.

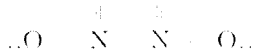
Prin această coordinare ne putem aștepta la formarea mai multor combinații de tipul:



unde „DH” este radicalul dimetilgloximei: $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3$



iar „D₂H” este radicalul $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3$



În lucrarea de față se descriu o serie de săruri noi, derivați ai cationilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]^+$:

S-au obținut și mai mulți complecși de tipul neelectroliților: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{X}]$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{X}]$.

Neelectroliții de tipul acesta se află în relație de polimerie de coordinare cu sărurile complexe: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{fenetidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$.

Acești izomeri se deosebesc între ei din punct de vedere electrochimic. Neelectroliții au o conductibilitate electrică moleculară la o diluție de „N” — 1000 aproximativ $2 - 10\Omega^{-1}$, iar sărurile de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2$

(fenetidin)₂][Co(DH)₂X₂] ≈ 1000 Ω⁻¹. Această valoare corespunde electroliților binari de tipul MeX.

Polimerii de coordinare se prepară prin diferite metode de sinteză, iar reacțiile lor chimice se deosebesc mult între ele.

Sărurile de tipul de mai sus se descompun cu acid clorhidric formînd H[Co(DH)₂X₂]. Acesta din urmă poate fi identificat cu ajutorul unor serii de reacții de dublu schimb cu sărurile de zinc, cobalt, cupru sau cadmiu. La neelectrolizii respectivi nu se observă acest fenomen.

Partea experimentală.

Sinteza sărurilor: [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺X⁻ și [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺X⁻ s-a făcut prin reacții de dublu schimb cu anioni simpli și complecși, monovalenți și trivalenți, pornind din [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻, respectiv [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻.

Prepararea soluției de [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻.

Dacă se oxidează 24,9 g Co(CH₃-COO)₂ · 4 H₂O (0,1 mol) dizolvat în 500 ml de apă, apoi amestecat cu 23,2 g dimetilgloximă (0,2 moli) și 41,1 g orto-fenetidină (0,3 moli) într-un litru de etanol, se obține o soluție brună închisă. Oxidarea se efectuează prin barbotarea unui curent de aer prin soluție timp de 10 - 12 ore. Apoi se filtrează și se adaugă apă pînă la 2000 ml.

Această soluție brună (soluția „A”) se întrebuințează pentru reacții de dublu schimb. Concentrația reactivului: 0,05 mol [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺CH₃COO⁻ în 1000 ml de soluție.

Prepararea soluției de [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻.

Folosind para-fenetidină în locul orto-fenetidinei la oxidarea acetatului de cobalt în prezența dimetilgloximei, se obține soluția [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻-lui.

Concentrația reactivului (a soluției „B”):

0,05 mol [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺CH₃-COO⁻ în 1000 ml de soluție.

Prin evaporare nu s-au obținut acetati cristalini.

a) [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺NO₃⁻ (625,4)

Se dizolvă 4,0 g NH₄NO₃ (0,05 moli) în 100 ml de apă și se adaugă 100 ml din soluția „A”.

După 2 ore se filtrează o masă cristalină, se spală de 3 ori cu cite 10 ml de apă și se usucă la aer.

Randamentul: 2,7 g (85%)

Analiză: Calculat Co 9,51, N 15,68

Găsit Co 9,42, N 15,40

Substanța se prezintă sub formă de plăci neregulate, strălucitoare de culoare brună. (Fig. 4).

b) [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺NO₃ · H₂O (643,4)

Din 4,0 g NH₄NO₃ în 100 ml de apă și din 100 ml de soluție „B” se obține o masă cristalină de culoare brună închisă.

Randament: 2,3 g (73%)

Analiză: Calculat Co 9,14, N 15,24, H₂O 2,80

Găsit Co 9,10, N 15,15, H₂O 2,67

Substanța formează agregate de prisme neregulate. (Fig. 5).

c) [Co(DH)₂(orto-fenetidin)₂]⁺SCN⁻ (621,5)

Din 2,9 g KSCN (0,03 moli) în 100 ml de apă și din 100 ml soluție „A” se obține un precipitat microcristalin de culoare brună deschisă.

Randament: 2,8 g (80%)

Analiză: Calculat Co 9,48, SCN 9,34

Găsit Co 9,37, SCN 9,14

d) [Co(DH)₂(para-fenetidin)₂]⁺SCN⁻ (621,5)

Din 2,9 g KSCN în 100 ml de apă și din 100 ml din soluția „B” se obține un precipitat cristalin.

Randament: 2,8 g (80%)

Analiză: Calculat Co 9,48, SCN 9,34

Găsit Co 9,60, SCN 9,15

Substanța se prezintă sub formă de cristale aciculare de culoare brună-roșiatică.

c) $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2]Br$ (643,3) Din 4,85 g NH_4Br (0,05 moli) și 100 ml de apă și din 100 ml de soluție „A” se depun plăci subțiri de culoare galbenă.

Randament: 2,6 g (80%)

Analiză: Calculat Co 9,17, Br 12,42

Găsit Co 9,22, Br 12,35

f) $[Co(DH)_2(para-fenetidin)_2]Br$ (643,3)

Substanța aceasta se obține în mod analog cu sinteza combinației de sub e).

Randament: 2,2 g (68%)

Analiză: Calculat Co 9,17, Br 12,42

Găsit Co 9,08, Br 12,31

Substanța se prezintă sub formă prismatică de culoare brună-roșiatică.

g) $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2]J$ (690,3)

Se dizolvă 5 g KJ (0,03 moli) în 100 ml de apă și se adaugă 100 ml din soluția „A”. După 2 ore se filtrează, se spală de trei ori cu puțină apă și se usucă la aer.

Randament: 2,9 g (84%)

Analiză: Calculat Co 8,74, J 18,38

Găsit Co 8,55, J 18,14

Substanță aciculară de culoare brună deschisă.

h) $[Co(DH)_2(para-fenetidin)_2]J$ (690,3)

Din 100 ml de soluție „B” și din 5,0 g KJ în 100 ml de apă se obține o substanță cristalină formată din ace foarte subțiri de culoare galbenă-brună.

Randament: 2,50 g (73%)

Analiză: Calculat Co 8,74, J 18,38

Găsit Co 8,75, J 18,08

i) $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2]ClO_4$ (662,8)

Se dizolvă 3 g $HClO_4$ 70% în 200 ml de apă și se amestecă cu 100 ml din soluția „A”.

Precipită imediat o substanță microcristalină de culoare brună deschisă.

Randament: 2,65 g (80%)

Analiză: Calculat Co 8,89, găsit Co 8,80, 8,70

j) $[Co(DH)_2(para-fenetidin)_2]ClO_4$ (662,8)

Substanța se prezintă sub formă de ace foarte mici (lungime: 0,02–0,05 mm), de culoare galbenă-brună.

Se obține în mod analog cu substanța de sub i).

Randament: 2,1 g (63%)

Analiză: Calculat Co 8,89, Găsit Co 8,78, 8,85

Analiza termogravimetrică a perchloratilor arată că aceste substanțe sînt explozive și se descompun prin detonație la 240–250°.

k) $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2]BF_4$ (650,2)

Această substanță se obține din soluția „A” cu un exces de $NaBF_4$ dizolvat în apă. Combinația se prezintă sub formă de prisme lungi de culoare roșie.

Analiză: Calculat Co 9,06, Găsit Co 9,10, 9,20

Analiza termogravimetrică arată absența apei de cristalizare.

l) $[Co(DH)_2(para-fenetidin)_2]BF_4$ (650,2)

Tetrafluorboratul se obține la fel printr-o reacție de dublu schimb din soluția „B” cu un exces de $NaBF_4$ în apă.

Substanța se prezintă sub microscop sub formă de plăci neregulate de culoare galbenă-deschisă.

Analiză: Calculat Co 9,06, Găsit Co 9,05, 9,07

m) $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (840,4)

Se dizolvă 3 g sare Erdmann în 300 ml de apă și se adaugă 100 ml din soluția „A”. Precipită o pulberă microcristalină de culoare galbenă închisă. Se filtrează și se spală de 5 ori cu cite 25 ml de apă.

Randament 4,0 g (95%)

Analiză: Calculat Co 13,76, N 13,33

Găsit Co 13,41, N 13,16

n) $[Co(DH)_2(para-fenetidin)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (840,4)

Derivatul acesta se obține în mod analog cu combinația de la m).

Substanța se prezintă sub formă de plăci neregulate, strălucitoare, de culoare brună roșiatică.

Randament: 3,9 g (93%)

Analiză: Calculat Co 13,76, N 13,33

Găsit Co 14,00, N 13,41

o) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]_2[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]_1$ (968,6)

Se dizolvă 3,25 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 100 ml de etanol și se adaugă 100 ml din soluția „A”. Se formează o masă cristalină. Se filtrează după 2-4 ore, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randament: 4,0 g (82,5%)

Analiză: Calculat Co 12,18, SCN 11,98

Găsit Co 12,02, SCN 11,95

Substanța se prezintă sub formă de prisme lungi neregulate de culoare brună-neagră.

p) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]_2[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (986,5)

Sinteza acestei combinații este analogă cu cea a combinației de la o).

Randament: 3,8 g (78,5%)

Analiză: Calculat Co 11,94, SCN 11,77, H_2O 1,83

Găsit Co 12,07, SCN 11,51, H_2O 2,10

Substanța se prezintă sub formă de agregate de cristale neregulate cu crăpături conoidale.

q) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]_2[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]_1$ (1086,9)

Se dizolvă 3,9 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0075 moli) în 800 ml de etanol 50% și se adaugă 100 ml din soluția „A”. După 2 ore filtrăm masa cristalină, o spălăm cu apă și o uscăm la aer.

Randament: 3,8 g (75,5%)

Analiză: Calculat Co 10,84, J 23,35

Găsit Co 10,69, J 23,40

Derivatul analog al para-fenetidinei nu s-a putut izola în condiții asemănătoare.

r) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_1$ (2025,2)

Se dizolvă 3 g $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ în 200 ml de apă și se adaugă 100 ml din soluția „A”. Se formează instantaneu o masă microcristalină de culoare brună-roșiatică.

Se filtrează după 10 minute și se spală cu apă.

Randament: 3,3 g (49%)

Analiză: Calculat Co 11,60, N 16,61

Găsit Co 11,84, N 16,40

Stabilitatea termică a substanței este foarte redusă: se descompune în jurul temperaturii de 90°C.

s) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_1$ (2025,2)

Din 3 g $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ în 100 ml de apă și din 100 ml de soluție „B” se obțin 3,2 g (48%) precipitat microcristalin de culoare brună închisă.

Analiză: Calculat Co 11,60, N 16,61

Găsit Co 11,20, N 16,52

Substanța se descompune în jurul temperaturii de 90°C.

Primele combinații de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ din clasa neelectroliților au fost obținute încă de A. Ciugăev [7-8]. El a elaborat și o metodă pentru prepararea acestor combinații oxidind CoCl_2 și dimetilgloximă în prezența de amine.

A. V. A b l o v [6] a sintetizat o serie de neelectroliți dimetilgloximato-cobaltici aplicând metoda lui Ciugăev; totodată el a elaborat și o metodă nouă pentru obținerea lor [5].

Cu ajutorul metodei lui A b l o v am preparat 5 neelectroliți noi.

Neelectroliții se formează din acizii complecși: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în soluție apoasă-alcoolică în prezența aminei respective, eventual într-o soluție tampon de acetat de sodiu-acid acetic.

Raportul molar între componenți trebuie să fie stoichiometric, deoarece într-un exces de amină se formează și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ care impurifică neelectrolitul cristalizat. La această sinteză se lucrează la cald formându-se intermediar un aquo-neelectrolit de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{OX}]$.

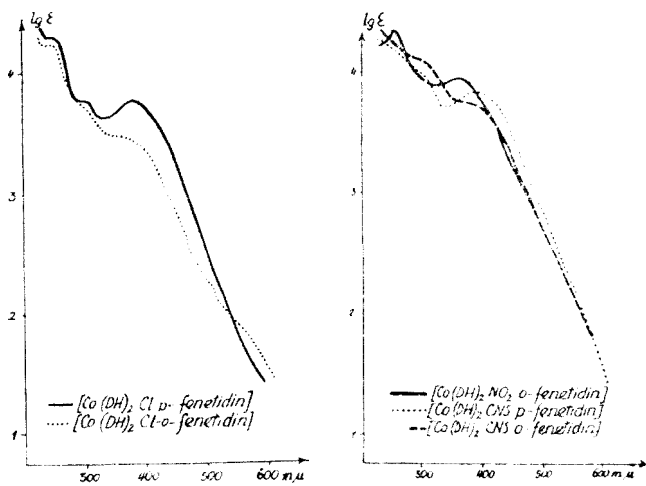
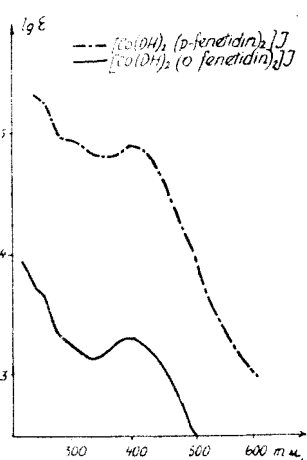


Fig. 4. Fotografia microscopică :
 $[Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2 NO_2]$ (20 \times)



3

Fig. 1. Curbele de absorbție ale sărurilor complexe:

$Co(DH)_2(orto-fenetidin)_2] J$ și $Co(DH)_2(para-fenetidin)_2] J$

Fig. 2. Curbele de absorbție ale neelectroliților:

$Co(DH)_2(orto-fenetidin)NO_2^-]$
 $Co(DH)_2(orto-fenetidin)SCN^-]$
 $Co(DH)_2(para-fenetidin)SCN^-]$

Fig. 3. Curbele de absorbție ale neelectroliților:

$Co(DH)_2(orto-fenetidin)Cl^-]$
 $Co(DH)_2(para-fenetidin)Cl^-]$



Fig. 5. Fotografia microscopică:
 $Co(DH)_2(para-fenetidin)_2] NO_3^- \cdot H_2O (20 \mu)$

6

t) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{SCN}]$ (484,3)

Se dizolvă 2,1 g $\text{H}^+ \text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 20 ml de apă, se pune pe o baie de apă timp de 15 minute. Culoarea soluției brune se schimbă.

Se adaugă 0,7 g orto-fenetidină în 20 ml de etanol și se ține la o temperatură de 85–90°C timp de 20 de minute.

După răcire se depune o masă cristalină formată din plăci neregulate de culoare galben-verzui. Se filtrează, se spală de trei ori cu câte 5 ml de apă și se usucă la aer.

Randament : 0,4 g (16,5%)

Analiză : Calculat Co 12,17, SCN 11,99

Găsit Co 12,18, SCN 12,15

u) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{SCN}]$ (484,3)

Sinteza acestei substanțe este analogă cu cea a combinației de la t).

Agregate de plăci subțiri de culoare galbenă.

Randament : 0,40 g (16,50%)

Analiză : Calculat Co 12,17, SCN 11,99

Găsit Co 12,25, SCN 12,21

Combinațiile de la t) și u) sînt în relație de polimerie de coordinare cu sărurile complexe anhidre o) și p).

v) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (479,7)

Se dizolvă 1,8 g $\text{H}^+ \text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în 20 ml de apă; se pune pe o baie de apă. După 10–15 minute culoarea soluției brune se schimbă; se adaugă atunci 0,70 g orto-fenetidină în 30 ml de etanol. După o încălzire de 15–25 minute soluția se răcește, iar după 4 ore se filtrează substanța cristalizată formată din ace subțiri mici.

Randament : 0,7 g (29%)

Analiză : Calculat Co 12,29, Cl 7,39, H_2O 3,75

Găsit Co 12,17, Cl 7,23, H_2O 4,05

x) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (497,7)

Neelectrolitul acesta se obține în mod analog cu combinația de la vi).

Randament : 1,0 g (40%)

Analiză : Calculat Co 11,84, Cl 7,12, H_2O 7,24

Găsit Co 11,57, Cl 7,20, H_2O 6,88

Ace subțiri de culoare brună.

y) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{NO}_2]$ (472,2)

Se dizolvă 1,9 g $\text{H}^+ \text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 20 ml de apă caldă, se adaugă 0,7 g orto-fenetidină în 30 ml de etanol. Se încălzește pe o baie de apă timp de 30 de minute. Precipitatul cristalin format intermediar se dizolvă din nou.

Peste 3–4 ore se filtrează neelectrolitul cristalizat. Se spală de 3 ori cu câte 5 ml de apă și se usucă la aer.

Randament : 1,4 g (59%)

Analiză : Calculat Co 12,48, N 17,89

Găsit Co 12,52, N 17,93

Combinațiile tratate în lucrare au o culoare galbenă-brună intensă chiar și în soluții alcoolice-apoase foarte diluate (0,001 mol).

S-a constatat că derivații para-fenetidinei au o culoare mai intensă, iar solubilitatea lor este mai mare decât a derivaților orto-fenetidinei.

În figura nr. 1 sînt redată curbele de absorbție ale combinațiilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]^{+}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]^{+}$, iar în figurile nr. 2 și 3 cea a neelectrolitilor: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{SCN}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{SCN}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{NO}_2]$.

Absorbția foarte intensă în domeniul ultraviolet se datorește grupei atomice $\text{Co}(\text{DH})_2^{+}$, iar în domeniul vizibil este în legătură cu grupele Co-Amîn.

BIBLIOGRÁFIE

1. A. V. Abl'ov, L. V. Nazarov, „Jurnal neorg. him.", **5**, 1735 [1960].
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii cercet. chimie (Cluj)", **13**, 19 [1961] sub tipar.
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii cercet. chimie (Cluj)", **13**, II [1962].
4. A. v. Abl'ov, „Jurnal neorg. him.", **3**, 1118 [1958].
5. A. V. Abl'ov, G. P. Sirzova, „Jurnal obšeei himii", **25**, 2053 [1955].
6. A. V. Abl'ov, „Bull. Soc. Chim.", **7**, 151 [1940].
7. A. Ciugaev, „Ber. dtsch. chem. Ges.", **39**, 2692 [1906].
8. A. Ciugaev, „Ber. dtsch. chem. Ges.", **40**, 3498 [1907].
9. L. Combi, C. Coriselli, „Gazz. chim. ital.", **66**, 81 [1936].

НОВЫЕ КОБАЛЬТО (III)-АМИНОВЫЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТЫ С ОРТО- И ПАРА-ЭТОКСАНИЛИНОМ

(Резюме)

Изучая влияние химической природы ароматических аминов на образование бис-диметилглиоксиматокобальтовых соединений было установлено, что электрофильные заместители (группа NO_2 —, COOH) затрудняют образование ковалентных связей с кобальтом. Не смогли получить производных катионов $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{метанитроанилин})_2]^+$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(2,4\text{-динитроанилин})_2]^+$, как и соответствующих производных орто- и парааминобензойной кислот. Взамен, было установлено, что орто- и параэтоксанилин (фенетидин) координируются весьма легко на кобальте, образуясь комплексные катионы: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ортофенетидин})_2]^+$ и $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{парафенетидин})_2]^+$ и неэлектролиты типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{орто- или парафенетидин})\text{X}]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{NO}_2$.

Существование этих катионов и комплексных неэлектролитов доказалось сравнительным методом, получив 19 солей и 5 неэлектролитов, а именно: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ортофенетидин})_2]^+ \text{X}^-$, $\text{X} = \text{NO}_2^-$ (1.), SCN^- (3.), Br^- (5.), I^- (7.), ClO_4^- (9.), BF_4^- (11.), $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$ (13.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]^+$ (15.), $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{I}_2]^-$ (17.), $1/3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^-$ (18.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{парафенетидин})_2]^+ \text{X}^-$, $\text{X} = \text{NO}_2^-$, H_2O (2.), SCN^- (4.), Br^- (6.), (8.), ClO_4^- (10.), BF_4^- (12.), $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$ (14.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16.), $1/3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^-$ (19.), а также $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ортофенетидин})\text{SCN}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{парафенетидин})\text{SCN}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ортофенетидин})\text{NO}_2}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{парафенетидин})\text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ортофенетидин})\text{NO}_2}]$.

Описаны два новых случая координационной полимерии (Соли № 15 и 16 и соответствующие неэлектролиты). Одновременно на этих соединениях было произведено и несколько спектрофотометрических измерений, в области спектра 250–650 мμ.

NOUVEAUX DIMÉTHYLGLYOXIMATES COBALT (III)-AMINIQUES AVEC ORTHO- ET PARA-ÉTHOXY-ANILINE

(Résumé)

Etudiant l'influence de la nature chimique des amines aromatiques sur la formation des combinaisons bis-diméthylglyoximate-cobaltiques, les auteurs ont constaté que les substituants électrophiles (groupe NO_2 , COOH) rendent difficile la formation des liaisons covalentes avec le cobalt. On n'a pas pu obtenir les dérivés des cations: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{méta-nitro-aniline})_2]^+$ non plus que les dérivés correspondants des acides ortho- et para-amino-benzoïques.

En échange, on a constaté que l'ortho- et la para-éthoxyaniline (phénétidine) sont facilement coordonnées au cobalt, avec formation des cations complexes: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortho-phéné-})$

tidine)₂]+ et [Co(DH)₂(para-phénétidine)₂]⁺ ainsi que des non-électrolytes du type [Co(DH)₂(ortho- ou para-phénétidine)X]₂, où X = Cl, SCN, NO₂.

On a démontré l'existence de ces cations et de ces non-électrolytes complexes par la méthode préparative et l'on a obtenu 19 sels et 5 non-électrolytes, à savoir: Co(DH)₂(ortho-phénétidine)₂X, X = NO₃ (1.), SCN (3.), Br (5.), J (7.), ClO₄ (9.), BF₄ (11.), [Co(NH₃)₂(NO₂)₄] (13.), [Co(DH)₂(SCN)₂] (15.), [Co(DH)₂I₂] (17.), 1/3 [Co(NO₂)₆] (18.), [Co(DH)₂(para-phénétidine)₂]X, X = NO₃.H₂O (2.), SCN (4.), Br (6.), J (8.), ClO₄ (10.), BF₄ (12.), [Co(NH₃)₂(NO₂)₄] (14.), Co(DH)₂(SCN)₂.H₂O (16.), 1/3 Co(NO₂)₆ (19.), ainsi que [Co(DH)₂(ortho-phénétidine)SCN]₂, [Co(DH)₂(para-phénétidine)SCN]₂, [Co(DH)₂(ortho-phénétidine)Cl].H₂O [Co(DH)₂(para-phénétidine)Cl].H₂O, [Co(DH)₂(ortho-phénétidine)NO₂].

On a décrit aussi deux nouveaux cas de polymérie de coordination. (Les sels n° 15 et 16 et les non-électrolytes respectifs.)

En même temps on a effectué aussi quelques mesures spectrophotométriques sur ces combinaisons dans la région 250-650 mμ du spectre.

NOI IZOMERI DE POZIȚIE LA DIMETILGLIOXIMAȚII COBALTICI (II)

de

Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI și L. SIMON

După cum se știe, pentru separarea și recunoașterea izomerilor geometrici în domeniul combinațiilor complexe cobalt-(III)-aminice, se pot aplica o serie de metode cromatografice. Astfel, de exemplu, s-au elaborat metode de separare cu ajutorul cromatografiei pe hirtie a izomerilor *cis*- și *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$. Valorile R_f -urilor diferiților izomeri geometrici se deosebesc într-o măsură considerabilă [1].

Se cunosc și câteva rezultate pozitive în ceea ce privește separarea izomerilor geometrici — tot din seria diacido-tetraminelor — cu ajutorul schimbătorilor de ioni [2 — 3].

Metodele cromatografice de separare se bazează pe diferența dintre dipolmomentele izomerilor respectivi.

Aminele aromatice izomere de poziție, care se folosesc des în chimia combinațiilor complexe, se deosebesc între ele în ceea ce privește valorile dipolmomentelor. Prin coordonarea aminelor respective în nucleul dimetilgloximațiilor cobaltici, se formează complecși care sînt la fel izomeri de poziție. Însă, în aceste cazuri, diferențele între valorile dipolmomentelor sînt mult mai neînsemnate, deoarece din punct de vedere al simetriei electrice combinațiile complexe susmenționate au proprietăți aproape identice. Datorită acestui fapt pînă în prezent nu s-a putut realiza separarea acestor izomeri de poziție prin aplicarea metodelor de separare cunoscute.

Studiind influența aminelor izomere de poziție asupra proprietăților complecșilor bis-dimetilgloximato-diamin-cobaltici, s-a examinat într-o serie de lucrări anterioare [4 — 7] capacitatea de coordonare a următoarelor amine izomere: α - și β -naftilamina, β - și γ -picolina, orto- și para-fenetidina, orto-, meta- și para-toluidina. Continuînd cercetările, în lucrarea de față s-au examinat din acest punct de vedere izomerii de poziție: orto- și para-anisidina.

Bazicitatea orto- și para-anisidinei (orto- și para-metoxi-anilinei) are o valoare medie corespunzătoare anilinei, sau orto- și para-fenetidinei, constanta lor de disociere fiind egală cu $4,7 \cdot 10^{-10}$, respectiv $2,15 \cdot 10^{-7}$ în urma efectului puternic de conjugare ($+E$), care compensează efectul inductiv negativ ($-I$) al grupării OCH_3 .

Din cauza acestui fapt este de așteptat coordinarea aminelor susmenționate în nucleul complexilor cobaltici.

Numărul dimetilgloximaților cobaltici cu orto- și para-anisidină descriși în literatură este foarte redus. A. V. Ablorv și colaboratorii săi [8 — 12] au obținut câțiva neelectroliti de tipul: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidină})\text{J}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidină})\text{SCN}]$, precum și câteva săruri de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anisidină})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, unde „DH” este radicalul dimetilgloximei, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(\text{N}-\text{O})-\text{CH}_3$, iar $\text{X}_2 = \text{Br}_2, \text{J}_2, \text{ClJ}, (\text{SCN})_2$.

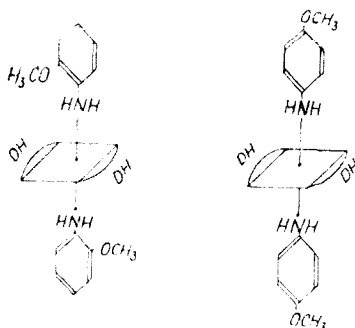


Fig. 1.

Examinând proprietățile optice ale cationilor complecși: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidină})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidină})_2]^+$, s-a constatat că aceștia sînt foarte stabili, deoarece soluțiile lor apoase-alcoolice de culoare brună, urmează legea lui Lambert-Beer într-un domeniu de concentrații $10^{-3} - 10^{-7}$ moli/lit, fapt care pledează în favoarea structurii lor interorbitale, stabile.

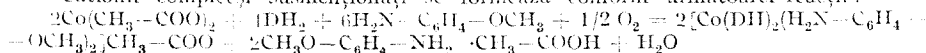
Factorii energetici favorabili ai acestor cationi complecși ne oferă posibilități de a obține o serie de săruri noi complexe, mai ales cu anioni simpli monovalenți și cu anioni complecși monovalenți.

În lucrarea de față se descrie sinteza și analiza chimică a 22 combinații noi, cît și câteva date spectrofotometrice și termogravimetrice asupra lor. S-a constatat, că ionii complecși izomeri de poziție se comportă în mod analog față de o serie de reactivi, dar în unele cazuri se observă abateri în ceea ce privește forma cristalină, nuanța culorii sau numărul moleculelor de apă de cristalizare.

Partea experimentală.

Dintre sărurile cationilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidină})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidină})_2]^+$ cele mai ușor solubile sînt acetatii, pe care le-am utilizat pentru efectuarea unei serii de reacții de dublu schimb.

Cationii complecși susmenționați se formează conform următoarei reacții:



Prepararea soluției de $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anisidină})_2]\text{CH}_3-\text{COO}$.

Se dizolvă la cald 23,2 g dimetilgloximă (0,2 mol) într-un litru de etanol, se amestecă cu 36,9 g orto- sau para-anisidină (0,3 mol), iar în continuare se adaugă 24,5 g $\text{Co}(\text{CH}_3-\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol) în 300 ml apă. Amestecul soluțiilor se oxidează prin barbotare de aer timp de 10 ore. Apoi se filtrează și se adaugă apă pînă la un volum de 2 litri.

Soluția astfel obținută conține 0,05 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anisidină})_2]\text{CH}_3-\text{COO}$ într-un volum de 1 litru.

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto}-\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]\text{J} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (671,5).

Se dizolvă 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidină})_2]\text{CH}_3-\text{COO}$ în 100 ml etanol 50% și se adaugă 4,15 g KJ (0,025 mol) în 250 ml apă. După 1/2 de oră se filtrează o masă cristalină de culoare maro închis, se spală de 4 ori cu cîte 10 ml apă și se usucă la aer.

Randament: 2,6 g (77,4%)

Analiză: Calculat Co 8,77, J 18,85, H_2O 1,32

Găsit Co 8,60, J 19,05, H_2O 0,89

Substanța se prezintă sub formă de prisme.

2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{J}$ (662,5).

Se obține în mod analog cu derivatul orto-anisidinei. Substanța formează prisme scurte de culoare galbenă.

Randament : 2,75 g (83%)

Analiză : Calculat Co 8,89, J 19,15

Găsit Co 8,73, J 18,97

3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{Br}$ (615,6).

Se dizolvă 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2]\cdot\text{CH}_3\text{-COO}$ în 100 ml de etanol 50% și se adaugă 2,45 g NH_4Br (0,025 mol) în 50 ml de apă. După 30 de minute se filtrează cristalele mari prismatice de culoare brună. Randament : 2,4 g (75,2%)

Analiză : Calculat Co 9,55, Br 12,98

Găsit Co 9,41, Br 12,83

4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{Br}$ (615,6).

Se obține în mod analog cu derivatul orto-anisidinei. Substanța se prezintă sub formă de prisme neregulate, subțiri, transparente, de culoare galben-brună.

Randament : 2,45 g (76,8%)

Analiză : Calculat Co 9,55, Br 12,98

Găsit Co 9,31, Br 12,72

5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{NO}_3$ (597,6)

Se dizolvă 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{CH}_3\text{-COO}$ în 100 ml etanol 50% și se adaugă 2,12 g NaNO_3 (0,025 mol) în 10 ml apă. După o oră se filtrează masa cristalină formată din solzi subțiri de culoare brună-închisă. Cristalele sînt netransparente.

Randament : 2,2 g (73,8%)

Analiză : Calculat Co 9,86, N 16,81

Găsit Co 9,84, N 17,03

6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{NO}_3$ (597,6).

Din 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$ în 100 ml etanol 50% și din 6,36 g NaNO_3 (0,075 mol) în 25 ml apă, se obține azotatul respectiv sub formă de ace scurte, subțiri de culoare brun-galbenă. Derivatul para-anisidinei se dizolvă mult mai bine în apă decît izomerul lui de poziție.

Randament : 2,6 g (87,2%)

Analiză : Calculat Co 9,86, N 16,41

Găsit Co 9,81, N 16,39

(Fotografia microscopică nr. 1 — fig. 2)

7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{HSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (611,7).

Din 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$ în 100 ml etanol 50% și din 100 ml acid sulfuric 20% se obține bisulfatul respectiv sub formă de substanță microcristalină de culoare brună.

După 20 zile se filtrează, se spală de 3 ori cu cite 10 ml de apă și se usucă la aer. Substanța se dizolvă destul de bine în apă.

Randament : 2,0 g (62,5%)

Analiză : Calculat Co 9,08, S 5,00, H₂O 1,40

Găsit Co 9,30, S 4,87, H₂O 2,01

8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{SCN}$ (593,7).

Se dizolvă 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2]\text{CH}_3\text{-COO}$ în 100 ml etanol 50% și se adaugă 2,43 g KCNS (0,025 mol) în 100 ml apă. După 1-1 1/2 ore se filtrează o substanță microcristalină de culoare galben-brună. Se spală cu 3 x 10 ml apă și se usucă la aer.

Randament : 2,6 g (85,2%)

Analiză : Calculat Co 9,92, SCN 9,61

Găsit Co 9,81, SCN 9,46

9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{SCN}$ (593,7).

Se prepară în mod analog cu substanța nr. 8.

Acest izomer de poziție se prezintă sub formă microcristalină, de culoare galbenă-portocalie.

Randament : 2,6 g (85,2%).

| | | | |
|-----------|----------|----------|----------|
| Analiză : | Calculat | Co 9,92, | SCN 9,61 |
| | Găsit | Co 9,73, | SCN 9,87 |

10. $Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot ClO_4$ (635,0).

Se dizolvă 2,2 g $HClO_4$ 70% (0,015 mol) în 350 ml de apă și se adaugă 0,005 mol $Co(DH)_2(orto-anisidîn)_2 \cdot CH_3-COO$ în 100 ml de etanol 50%. După 1/2 de oră se filtrează cristalele și se usucă la aer. Cristale aciculare, subțiri, lungi, de culoare brună.

| | | |
|-----------|---------------|------------------|
| | Randomament : | 3,0 g (94,9%) |
| Analiză : | Calculat | Co 9,28, N 13,23 |
| | Găsit | Co 8,92, N 13,14 |

11. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot ClO_4$ (635,0).

Se prepară în mol analog cu combinația nr. 10. Substanța se prezintă sub formă de cristale lamelare, neregulate, transparente de culoare brun-galbenă.

| | | |
|-----------|---------------|------------------|
| | Randomament : | 2,6 g (82,0%) |
| Analiză : | Calculat | Co 9,28, N 13,23 |
| | Găsit | Co 9,13, N 13,48 |

(Fotografia microscopică nr. 2. - fig. 3)

12. $Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot BF_4$ (622,4).

Se dizolvă 0,005 mol $Co(DH)_2(orto-anisidîn)_2 \cdot CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50% și se adaugă 1,1 g $NaBF_4$ (0,01 mol) în 100 ml apă. După o jumătate de oră se filtrează o masă cristalină formată din prisme lungi, de culoare brun-închisă.

| | | |
|-----------|---------------|------------------|
| | Randomament : | 2,25 g (72,3%) |
| Analiză : | Calculat | Co 9,47, N 13,50 |
| | Găsit | Co 9,34, N 13,75 |

13. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot BF_4$ (622,4).

Se prepară în mod analog cu substanța nr. 12. Combinația se prezintă sub formă de prisme mari, lungi, neregulate de culoare galben-brună.

| | | |
|-----------|---------------|------------------|
| | Randomament : | 2,55 g (82,8%) |
| Analiză : | Calculat | Co 9,47, N 13,50 |
| | Găsit | Co 9,11, N 13,70 |

(Fotografia microscopică nr. 3. - fig. 4).

14. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot CrO_4 \cdot 0,5 H_2O$ (1196,1).

Din 0,005 mol $Co(DH)_2(para-anisidîn)_2 \cdot CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50% și din 9,24 g K_2CrO_4 (0,05 mol) în 250 ml apă se obține o substanță cristalină de formă prismatică de culoare brună.

Se filtrează după 10 minute, se spală de 3 ori cu câte 10 ml de apă și se usucă la aer.

| | | |
|-----------|---------------|---|
| | Randomament : | 1,7 g (57,4%) |
| Analiză : | Calculat | 2/3 Co_3O_4 : 1/2 Cr_2O_3 19,81, N 14,05, H_2O 0,99 |
| | Găsit | 2/3 Co_3O_4 : 1/2 Cr_2O_3 20,04, N 14,30, H_2O 0,75 |

15. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (1323).

Se precipită dintr-un amestec de 7,35 g $K_2Cr_2O_7$ (0,025 mol) în 500 ml apă și 0,005 mol $Co(DH)_2(para-anisidîn)_2 \cdot CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50%. Substanța se prezintă sub formă de masă microcristalină de culoare brun-închisă.

| | | |
|-----------|---------------|---|
| | Randomament : | 2,8 g (87,5%) |
| Analiză : | Calculat | 2/3 Co_3O_4 : Cr_2O_3 23,70, N 12,70, H_2O 2,72 |
| | Găsit | 2/3 Co_3O_4 : Cr_2O_3 24,04, N 12,83, H_2O 2,99 |

Izomerii de poziție ai combinațiilor nr. 14 și 15 nu s-au putut obține în stare pură, mitară.

16. $[Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2 \cdot Co(NH_3)_4(NO_3)_4$ (812,6).

Se dizolvă 3 g $NH_4Co(NH_3)_2(NO_2)_4$ (0,01 mol) în 300 ml apă și se adaugă 0,005 mol $[Co(DH)_2(orto-anisidîn)_2 \cdot CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50%. După o jumătate de oră se filtrează o substanță de culoare galbenă, se spală cu apă și se usucă la aer.

| | | |
|--|---------------|---------------|
| | Randomament : | 3,5 g (94,0%) |
|--|---------------|---------------|

Analiză: Calculat Co 14,50, NH₃ 4,18
Găsit Co 14,40, NH₃ 4,30

Substanța formează plăci mari neregulate de culoare galbenă.

17. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]^{+} [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{-}$ (112,6).

Se prepară în mod analog cu combinația nr. 16. Substanța se prezintă sub formă de table mari de culoare galbenă.

Randament: 3,35 (92,5%)

Analiză: Calculat Co 14,50, NH₃ 4,18
Găsit Co 14,32, NH₃ 4,07

18. $[Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]^{+} [Co(DH)_2(NO_2)_2]^{-}$ (916,8).

Se dizolvă 0,00375 mol $[Co(DH)_2(orto-anisidin)_2]CH_3-COO$ în 75 ml etanol 50% și se adaugă 1,35 g $H[Co(DH)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$ în 100 ml etanol 70%. După trei ore se filtrează cristalele neregulate, se spală de trei ori cu câte 15 ml de apă și se usucă la aer.

Randament: 1,85 g (53,8%)

Analiză: Calculat Co 12,48, N 18,30
Găsit Co 12,51, N 18,36

19. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]^{+} [Co(DH)_2(NO_2)_2]^{-}$ (916,8).

Se dizolvă 0,005 mol $[Co(DH)_2(para-anisidin)_2]CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50% și se adaugă 4,09 g $H[Co(DH)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$ în 100 ml etanol 70%. După 2 ore se filtrează cristalele neregulate de culoare galben-brună.

Randament: 2,45 g (53,5%)

Analiză: Calculat Co 12,84, N 18,30
Găsit Co 12,39, N 18,19

(Fotografia microscopică nr. 4. — fig. 5)

20. $[Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]^{+} [Co(DH)_2(SCN)_2]^{-}$ (911,0).

Se dizolvă 4,33 g $H[Co(DH)_2(SCN)_2] \cdot H_2O$ în 80 ml etanol 70% și se adaugă 0,005 mol $[Co(DH)_2(orto-anisidin)_2]CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50%. După 2 ore se filtrează cristalele separate, care se prezintă sub formă de prisme colțuroase de culoare brun-galbenă.

Randament: 4,7 g (99,2%)

Analiză: Calculat Co 12,52, SCN 12,33
Găsit Co 12,50, SCN 12,87

(Fotografia microscopică nr. 5. — fig. 6)

21. $[Co(DH)_2(orto-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]_3 [Cr(SCN)_6]^{-}$ (1943,21).

Se dizolvă 1,7 g $K_3[Cr(SCN)_6]$ (0,0036 moli) în 500 ml apă și se adaugă 0,005 mol $[Co(DH)_2(orto-anisidin)_2]CH_3-COO$ în 100 ml etanol 50%. După 2-3 ore se filtrează o masă cristalină de culoare galbenă.

Randament: 3,2 g (100%)

Analiza: Calculat $Co_3O_4 + 1/2 Cr_2O_3$ 16,32, SCN 17,93
Găsit $Co_3O_4 + 1/2 Cr_2O_3$ 15,95, SCN 17,59

Substanța se prezintă sub formă de table mari. După cum se vede din termograma „a” din fig. 7, hexarodanato-cromiatul respectiv este stabil pînă la 160-170°. O pierdere în greutate mai considerabilă se observă între 240-330°, care corespunde probabil distrugerii cationilor compleși prin eliberare de anisidină și dimetilgloximă.

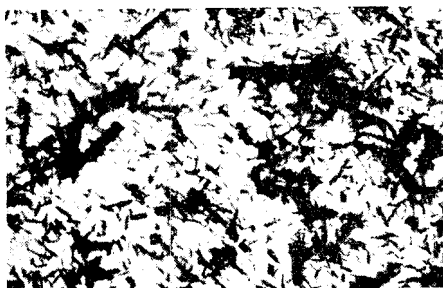
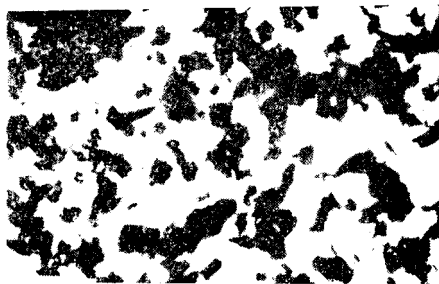
Între 340-500° pierderea în greutate este mai lentă, ceea ce corespunde probabil arderii componentelor organici. Produsul final al pirolizei este un amestec de Co_3O_4 și Cr_2O_3 .

22. $[Co(DH)_2(para-CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]_3 [Cr(SCN)_6]^{-} \cdot 3H_2O$ (1997,2).

Sinteza acestei substanțe este analogă cu cea a precedentei. Substanța se prezintă sub formă de plăci mari neregulate de culoare portocaliu-brună.

Randament: 2,8 g (84,3%)

Analiză: Calculat $Co_3O_4 + 1/2 Cr_2O_3$ 15,86, SCN 17,45
Găsit $Co_3O_4 + 1/2 Cr_2O_3$ 15,06, SCN 17,69

Fig. 2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]\text{NO}_3$.Fig. 3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]\text{ClO}_4$.Fig. 4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]\text{BF}_4$.Fig. 5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_3)_2]$.Fig. 6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$.

Termograma „b” din fig 7 ne arată că substanța devine anhidră pînă la 150–160° și se descompune în mod analog cu combinația nr. 21. În fig. 8 sînt redată curbele de absorbție ale combinațiilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2]_3$, respectiv $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]_3$.

Măsurătorile s-au efectuat în regiunea 240–560 μ a spectrului cu un spectrofotometru Zeiss, la o concentrație de 10^{-4} mol/l folosind un amestec de alcool-apă (2:1) ca solvent. S-a constatat că spectrele de absorbție ale dimetilgloximațiilor cobaltice sînt mult mai complicate decît ale derivaților amoniacali sau etilendiaminici.

Numărul benzilor de absorbție aflate în spectrele dimetilgloximațiilor este 4 sau 5. Prima

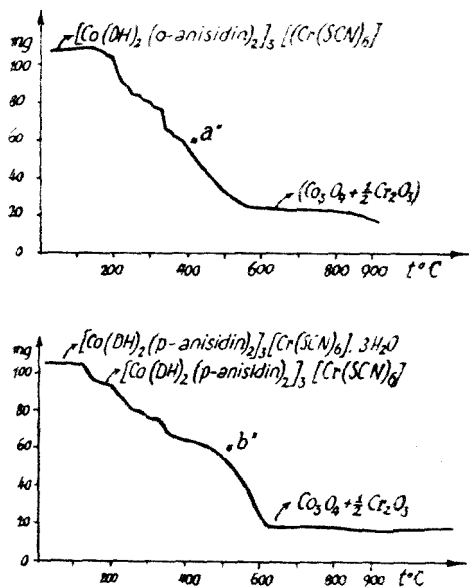


Fig. 7.

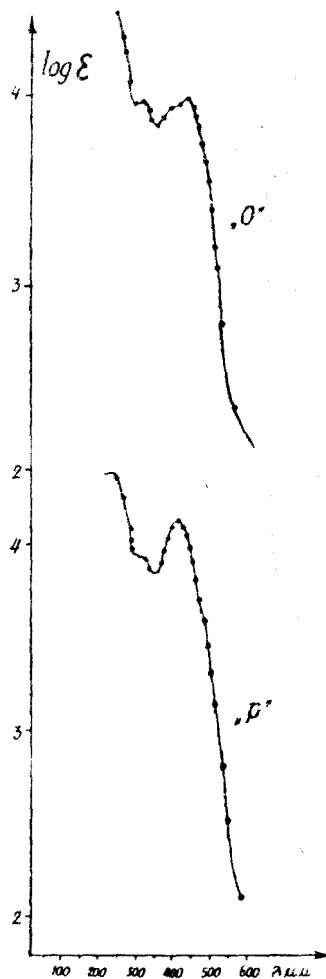


Fig. 8.

bandă este deplasată spre regiunea ultravioletă (în jurul 400 μ). A doua bandă la 340–370 μ , trebuie să fie în strînsă legătură cu natura aminelor coordonate, cu natura și poziția substituenților de pe nucleul aromatic, iar cea de a treia, la 250 μ , cu grupa atomică $\text{Co}(\text{DH})_2$.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

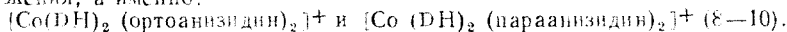
BIBLIOGRAFIE

1. G. Stefanovich, T. Janjic, „Anal. Chim. Acta”, **19**, 488 [1958].
2. E. J. King, R. R. Walters, „J. Amer. Chem. Soc.” **74**, 4471 [1952].
3. D. J. Riabcikov, V. S. Osipova, „Jurn. Anal. Kim.” **11**, 279 [1956].
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii cercet. chimie (Cluj)”, **13**, 19 [1962].
5. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii cercet. chimie (Cluj)” **13**, **II**, sub tipar.
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Kékedy, „Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia”, **1962** nr. 2, p. 89.
7. R. Ripan, Cs. Várhelyi, L. Simon, „Studii cercet. chimie (Cluj)” **14** [1963] sub tipar.
8. A. V. Ablov, „Bull. Soc. Chim. France” **7**, 152 [1940].
9. A. V. Ablov, G. P. Sirzova, „Jurn. obşcei him.” **25**, 1304 [1955].
10. A. V. Ablov, „Izv. sektora platini i drug. blag. met.” **30**, 67 [1955].
11. A. V. Ablov, G. P. Sirzova, „Izv. sektora platini i drug. brag. met.” **30**, 76 [1955].
12. A. V. Ablov, G. P. Sirzova, „Jurn. neorg. kim.” **1**, 687 [1955].

NOVYIE IZOMERY POLOZHENIJA U KOBAL'TOVYH DIMETILGLIOKSIMATOV (II)

(Резюме)

Введя орто- и параанисидин, ароматические амины изомеры положения, в ядро бис-диметилглиоксимато-кобальтовых комплексов, образуются катионы изомеры положения, а именно:



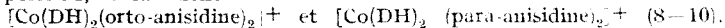
Физико-химические свойства этих катионов почти идентичны, всё-таки, в некоторых случаях, замечаются определенные отклонения в отношении их кристаллического вида, относительной растворимости, оттенка цвета их солей. Замечено, что соли изомеры положения многократно кристаллизуют с разным числом молекул кристаллизационной воды из их раствора.

В настоящей работе авторы описывают 22 новых комплексных солей, приводя одновременно новые аргументы в пользу существования вышеупомянутых комплексных катионов. Кроме химического анализа, на этих дериватах произвелось и несколько термогравиметрических и спектрофотометрических измерений.

NOUVEAUX ISOMÈRES DE POSITION CHEZ LES DIMÉTHYLGLYOXIMATES COBALTIQUES (II)

(Résumé)

En introduisant de l'ortho- et para-anisidine, amines aromatiques isomères de position dans le noyau des complexes bis-diméthyl-glyoxymato-cobaltiques, il se forme des cations isomères de position, notamment:



Les propriétés physico-chimiques de ces cations sont presque identiques. Toutefois, dans plusieurs cas, l'on constate certains écarts en ce qui concerne leur forme cristalline, leur solubilité relative et la nuance de couleur de leurs sels. On a observé que les sels isomères de position se cristallisent souvent avec un nombre varié de molécules d'eau de cristallisation de leur solution.

Les auteurs décrivent dans ce travail 22 sels complexes et apportent de nouveaux arguments en faveur de l'existence des cations complexes mentionnés. Outre l'analyse chimique on a encore effectué quelques mesurages thermogravimétrique et spectrophotométriques sur ces dérivés.

COMPORTAREA POLIFOSFAȚILOR METALICI FAȚĂ DE SCHIMBĂTORII DE IONI (I)

Dozarea fierului în prezență de cupru, cobalt, nichel cu ajutorul cationiților

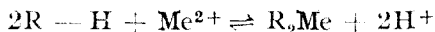
de

Acad. R. RÎPAN și C. STANISAV

Polifosfatul de sodiu formează ușor combinații complexe solubile cu majoritatea ionilor metalici. Constituția polifosfatului de sodiu, precum și a combinațiilor pe care le formează cu metalele nu este încă lămurită. În literatura chimică sînt multe lucrări care se ocupă cu această problemă [1,2,3,4,5,6]. Probabil se formează anioni complecși.

Într-o lucrare anterioară [7] am arătat că stabilitatea acestor complecși este diferită și anume cei ai metalelor trivalente (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) sînt mai stabili decît cei ai metalelor bivalente (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Dacă se tratează polifosfații de cupru, cobalt, nichel, și zinc cu piridina și sulfocianura de amoniu atunci precipită $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{CoPy}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$ și $[\text{ZnPy}_2(\text{SCN})_2]$. Ionii de Fe^{3+} , Al^{3+} , și Cr^{3+} complexați cu polifosfat de sodiu nu precipită cu piridina sub forma de hidroxizi. Acest fapt ne-a permis separarea cantitativă a metalelor trivalente de cele bivalente.

În lucrarea de față se face un studiu asupra comportării polifosfaților metalici solubili ai fierului trivalent, cuprului, cobaltului și nichelului față de rășini schimbătoare de ioni-cationiți. S-a folosit cationitul Amberlite IR-120 saturat cu ioni de hidrogen. Din acest studiu s-a observat că polifosfatul de fier trivalent se comportă cu totul diferit față de acest cationit în comparație cu polifosfații de Cu, Co, Ni. Polifosfatul de fier trivalent fiind un complex stabil nu se descompune cînd străbate o coloană cromatografică umplută cu Amberlite IR-120/H și datorită acestui fapt trece cantitativ în eluat. Polifosfații de Cu, Co, Ni fiind complecși mai puțin stabili prin trecerea lor peste această coloană se descompun și Cu^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} sînt reținuți de rășina schimbătoare de ioni, avînd loc următoarea reacție de bază:



Pentru eluarea acestora se folosește HCl 12% avînd loc totodată și regenerarea rășinii.

După cum se vede, reacția este reversibilă și echilibrul poate fi deplasat spre stînga sau dreapta în funcție de stabilitatea complexului. Dacă metalul formează o sare complexă stabilă cu un agent complexant, atunci echilibrul reacției se va deplasa spre stînga, nu va avea loc schimbul ionic și metalul va trece în eluat ceea ce are loc în cazul polifosfatului de fier trivalent. Dacă în schimb complexul care se formează este mai puțin stabil, echilibrul reacției va fi deplasat spre dreapta, se va realiza schimbul ionic între ionul metalic și ionul de hidrogen care trece în soluție iar metalul este reținut de rășină.

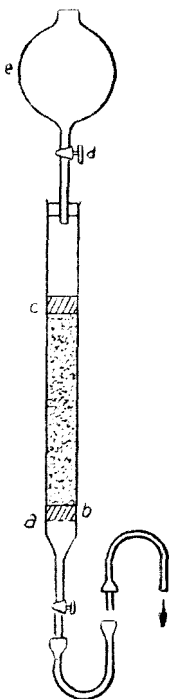


Fig. 1.

Separarea cationilor prin complexare, prezintă o mare selectivitate și permite o separare cantitativă. Anionii complecși din soluția care străbate o coloană cu rășina cationică, vor trece în eluat, separându-se astfel de cationii necomplecși reținuți de rășină.

Operațiile de schimb ionic se realizează cu ajutorul coloanelor încărcate cu schimbători de ioni prin care trec soluțiile ce intervin în proces, în condiții stabilite.

Coloanele sau filtrele ionice de laborator sînt confecționate din tuburi de sticlă sau plexiglas.

În coloană, pe fundul găurit a se așează un strat de vată de sticlă de 2 mm grosime și apoi rășina schimbătoare de ioni care în prealabil a fost îmbibată cu apă. Schimbătorul de ion nu se introduce uscat în coloană pentru a evita spargerea coloanei de sticlă, datorită umflării ulterioare a rășinii. Rășina poate ocupa cel mult 2/3 din înălțimea coloanei de sticlă. După tasarea stratului de schimbător, se elimină bulele de aer dintre granulele schimbătorului spălînd stratul de rășină cu 100 ml alcool etilic [8]. Deasupra stratului de rășină se așează apoi un

strat C de vată de sticlă de 2—3 mm grosime și un strat de bile de sticlă 1—2 cm. grosime.

Afluentul este introdus în coloană cu ajutorul pîlnei e, prevăzută cu robinetul d pentru reglarea debitului. S-a folosit o coloană cu diametrul 15 mm cu lungimea stratului de cationit 120 mm.

MODUL DE LUCRU.

Dozarea fierului și cuprului într-un amestec.

Soluției acide (pH 2—3) care conține Fe^{3+} și Cu^{2+} se adaugă o soluție de polifosfat de sodiu pînă ce dispare precipitatul care se formează inițial, plus aceeași cantitate în exces. Se trece această soluție peste o coloană umplută cu Amberlite IR—120 saturată cu ioni de hidrogen. Cantitatea necesară de rășină se calculează în funcție de cantitatea de ioni de cupru și de sodiu proveniți din polifosfatul de sodiu cunoscîndu-se capacitatea de schimb a Amberitului IR—20, care este egală cu 4,25 mval/g. Temperatura maximă de lucru este de 120°C. Viteza de scurgere 8—12 ml/minut.

Polifosfatul de fier trece în eluat pe când Cu^{2+} și Na^+ rămân reținuți pe rășină. Se spală de 3—4 ori coloana cu apă distilată pentru a aduce fierul cantitativ în eluat.

Pentru dozarea fierului din soluție se precipită la fierbere cu o soluție de 8—ortooxichinolină 4 % în acid acetic în prezența de acetat de sodiu. În acest caz se obține un precipitat negru de $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Precipitatul se filtrează pe un creuzet filtrant și se spală la început cu apă fierbinte, apoi cu apă rece. Se usucă în etuvă la 120°C . Factorul de transformare este 0,1143. Se mai poate filtra precipitatul de oxinat de fier pe hîrtie de filtru (bandă albă) și după spălarea ca și în primul caz se calcinează la Fe_2O_3 .

Pentru eluarea cuprului de pe rășină se utilizează HCl 12 %. Acidul clorhidric necesar eluării este în funcție de cantitatea de cupru și sodiu reținută pe coloană și cantitatea de cationit. Eluție cantitativă se verifică prin reacția cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pe hîrtie de filtru. După ce a fost eluat cuprul cantitativ, se spală coloana cu apă distilată pînă la reacția neutră cînd se poate face o nouă separare.

Soluția clorhidrică care conține cupru se evaporă aproape la sec pentru îndepărtarea celei mai mari părți de HCl . Se adaugă amoniac picătură cu picătură pînă la solvirea $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (pH 8). Se diluează cu apă la 100 ml și se titrează cu complexon III în prezență de murexid. Sfirșitul titrării este indicat prin trecerea culorii de la galben verzui la violet [9].

Cantitatea de cupru din proba analizată va fi :

$$g \text{ Cu} = \frac{n \cdot T \cdot 63,54}{336,22}$$

n = nr. ml complexon III

T = titrul soluției de complexon III.

Rezultatele practice sînt trecute în tabelele nr. 1 și 2.

Tabela nr. 1

| | | | | | | |
|---|---------------|---------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Fe^{3+} introdus g | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,053502 | 0,053502 |
| Fe^{3+} regăsit g eroare % | 0,021401 0 | 0,021401 0 | 0,021261 0,66 | 0,021261 0,66 | 0,053434 -0,12 | 0,053434 -0,12 |

Tabela nr. 2

| | | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Cu^{2+} introdus g | 0,036173 | 0,036173 | 0,036173 | 0,036173 | 0,036173 | 0,036173 |
| Cu^{2+} regăsit g eroare % | 0,035911 -0,72 | 0,036278 +0,29 | 0,036068 -0,29 | 0,036278 +0,29 | 0,036068 0,29 | 0,036278 +0,29 |

Dozarea fierului și cobaltului într-un amestec.

Soluției acide (pH 2—3) care conține Fe^{3+} și Co^{2+} se adaugă o soluție de polifosfat de sodiu pînă ce dispare precipitatul care se formează inițial, plus aceeași cantitate în exces. Se trece această soluție peste o coloană umplută cu Amberlite IR—120 saturată cu ioni de hidrogen. Viteza de scurgere 8—10 ml/minut. Polifosfatul de fier trivalent trece în eluat iar Co^{2+} este reținut pe rășină. Se spală coloana de 3—4 ori cu apă distilată pentru a aduce fierul cantitativ în soluție.

Pentru dozarea fierului se procedează ca și în primul caz.

Eluarea cobaltului de pe rășină se face trecînd peste coloană HCl 12 %. După ce ioni Co^{2+} au trecut cantitativ în soluție (încercare cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pe hîrtie de filtru), se evaporă pînă aproape de sec pentru îndepărtarea celei mai mari părți de HCl. Se diluează și se titrează cobaltul cu complexon III în prezență de murexid.

Soluția de analizat ce conține cobalt se tratează cu 2—3 g. CH_3COONa și se adaugă indicator, [9].

În acest caz soluția devine galbenă portocalie. Se adaugă amoniac picătură cu picătură pînă la trecerea culorii în galben-citrin. Dacă în timpul adaosului de complexon culoarea trece la portocaliu din cauza scăderii pH-ului, se adaugă din nou amoniac în picături, pînă la galben. Titrarea se termină în momentul în care culoarea virează în violet.

Cantitatea de cobalt din proba analizată va fi:

$$g \text{ Co} = \frac{n \cdot T \cdot 58,74}{336,22}$$

Rezultatele practice sînt trecute în tabelele nr. 3 și 4.

Tabelul nr. 3

| | | | | | | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe^{3+} introdus g | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,10700 | 0,10700 |
| Fe^{3+} regăsit g | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021541 | 0,106868 | 0,106868 |
| eroare % | 0 | 0 | 0 | +0,66 | -0,12 | -0,12 |

Tabelul nr. 4

| | | | | | | |
|---------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co^{2+} introdus g. | 0,0283492 | 0,028439 | 0,028349 | 0,028349 | 0,028349 | 0,028349 |
| Co^{2+} regăsit g. | 0,028251 | 0,028446 | 0,028349 | 0,028398 | 0,028349 | 0,028398 |
| eroare % | -0,34 | +0,34 | 0 | +0,12 | 0 | +0,12 |

Dozarea fierului și nichelului într-un amestec.

Soluției acide (pH 2—3) care conține Fe^{3+} și Ni^{2+} se adaugă o soluție de polifosfat de sodiu pînă ce dispare precipitatul care se formează inițial, plus aceeași cantitate în exces. Se trec acești complecși solubili de Fe și Ni peste o coloană umplută cu Amberlite IR—120 saturată

cu hidrogen. Viteza de scurgere 9—12 ml/minut. Polifosfatul de fier trece în soluție iar nichelul rămâne legat de rășină. Se spală coloana de 3—4 ori cu apă distilată pentru a aduce fierul cantitativ în eluat. Pentru dozarea fierului se procedează ca în primul caz.

Pentru desorbția nichelului de pe rășină se folosește HCl 12 %. După aducerea cantitativă a nichelului în soluție aceasta se evaporă pînă aproape de sec. Se diluează și se titrează nichelul cu complexon III în prezență de murexid ca indicator [10].

În 100—150 ml, din soluția de analizat care conține nichel, se adaugă murexid și amoniac picătură cu picătură pînă ce soluția se colorează în galben deschis. Se titrează cu complexon III pînă aproape de viraj, se adaugă 10 ml amoniac concentrat și se continuă titrarea pînă la virajul culorii din galben în albastru-violet. Virajul este foarte net.

Cantitatea de nichel din proba analizată va fi :

$$g \text{ Ni} = \frac{n \cdot 1,58,69}{336,22}$$

Rezultatele practice sînt trecute în tabelele 5—6.

Tabelul nr. 5

| | | | | | | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe ³⁺ introdus g | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 |
| Fe ³⁺ regăsit g. | 0,021261 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021401 | 0,021261 |
| eroare % | -0,66 | 0 | 0 | 0 | 0 | -0,66 |

Tabelul nr. 6

| | | | | | | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni ²⁺ introdus g | 0,030235 | 0,030235 | 0,030235 | 0,030235 | 0,030235 | 0,030235 |
| Ni ²⁺ regăsit g | 0,030342 | 0,030235 | 0,030197 | 0,030197 | 0,030197 | 0,030235 |
| eroare % | +0,35 | 0 | -0,12 | -0,12 | -0,12 | 0 |

Prezenta metodă propusă pentru dozarea fierului în prezență de cupru, cobalt și nichel prezintă avantaje față de multe metode din literatură.

În timpul separării fierului de metalele amintite nu trebuie să luăm nici un fel de precauțiune (dizolvări și reprecipitări) deoarece nu obținem un precipitat care adsoarbe ionii din soluție, nu are loc fenomenul de cooprecipitare.

Aparatura este foarte simplă, folosindu-se la nevoie o biuretă obișnuită de laborator care se umple cu schimbătorul de ioni.

Din rezultatele practice obținute reiese că metoda este exactă ceea ce permite utilizarea ei în practică de laborator și folosirea polifosfatului de sodiu ca un bun și selectiv agent complexant pentru Fe³⁺.

Un alt avantaj al acestei metode constă în faptul că separarea se face în mediul acid. Complexul fierului trivalent cu polifosfatul de sodiu este stabil între pH 1,6—3. Sub pH 1,6 complexul disociază, iar peste pH = 3 complexul se descompune și se colorează soluția în galben.

Prepararea polifosfatului de sodiu.

Polifosfatul de sodiu se prepară din $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ care se calcinează în capsula de platină la temperatura de 750—800°C timp de o oră. Topitura obținută, transparentă se răcește brusc prin turnarea ei într-un vas cu apă rece.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

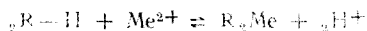
1. A. Bronikov, „J. prikladnoi himii”, **12**, 1287 [1932].
2. R. C. Mehrotra, W. R. Dhar, „Proc. nat. Sci. India”, **16**, 50 [1950].
3. G. Buchner, Felichem, „Umschau”, **43**, 10 [1936].
4. G. Jander, K. F. Jahr, „Z. analyt. Chem.”, **123**, 373 [1948].
5. E. Thilo, A. Sonntag, K. H. Rattay, „Z. anorg. allg. Chem.”, **233**, 365, [1950].
6. Acad. R. Ripan și Gh. Marcu, „An. Acad. R.P.R., Sect. Științe mat., fizice, chim.”, **7**, 323 [1957]; **8**, 655 [1958].
7. Acad. R. Ripan, C. Stanisav, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, *Chemia*, **2**, 63 [1961].
8. T. D. Ionescu, *Schimbători de ioni*. București, Edit. tehnică, 1961, p. 87.
9. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă*, ediția a 3-a, București, Editura de stat did. și ped., 1962, p. 488.
10. R. Pribil, *Complexoni în chimia analitică*, București, Edit. tehnică, 1961, p. 282

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИФОСФАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНООБМЕННИКАМ (I)

Дозировка железа с помощью катионитов в присутствии меди, кобальта и никеля

(Резюме)

В настоящей работе изучается поведение растворимых полифосфатов трёхвалентного железа, меди, кобальта и никеля по отношению к Amberlite IR—120, насыщенной водородом. Будучи устойчивым комплексом, полифосфат трёхвалентного железа при прохождении сквозь колонну, наполненную Amberlite IR—120, переходит количественно в элюат, тогда как полифосфаты меди, кобальта и никеля, при их прохождении сквозь колонну разлагаются, и Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} количественно задерживаются смолой, ионным обменом, по общему уравнению



Это позволяет предложить метод дозировки трёхвалентного железа в присутствии Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Железо из полифосфата дозируется путем осаждения с 8-ортооксикинолином в виде $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON})_3$ и взвешивается как таковое или после прокалывания в виде Fe_2O_3 .

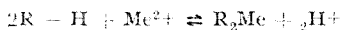
Для десорбции от смолы меди, кобальта и никеля употребляется 12% HCl . После того, как эти элементы были количественно переведены в раствор (реакция с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на фильтровальной бумаге), этот испаряется почти досуха, ввиду удаления большей части HCl и титруется комплексом III, в присутствии мурексида.

COMPORTEMENT DES POLYPHOSPHATES MÉTALLIQUES ENVERS LES ÉCHAN-
GEURS D'IONS (I)

Dosage du fer en présence de cuivre, cobalt et nickel à l'aide des cationites

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié le comportement des polyphosphates solubles de fer trivalent, cuivre, cobalt et nickel envers l'Amberlite IR-120 saturé d'hydrogène. Le polyphosphate de fer trivalent, étant un complexe stable, traverse la colonne emplié d'Amberlite IR-120, et passe à l'état de produit quantitatif d'élution, alors que les polyphosphates de cuivre, cobalt et nickel sont décomposés par leur passage à travers la colonne et que Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sont retenus quantitativement par la résine grâce à un échange ionique suivant l'équation générale :



Ce phénomène nous a permis d'instituer une méthode de dosage du fer trivalent en présence de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Le fer du polyphosphate est dosé par précipitation avec de la 8-orthoxyquinoléine, sous forme de $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_6\text{OH})_3$, est pesé comme tel ou bien calciné en Fe_2O_3 .

Pour la désorption du cuivre, du cobalt et du nickel se trouvant sur la résine, on emploie HCl 12%. Après avoir amené quantitativement en solution ces éléments (réaction par $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sur papier filtre), on évapore la solution jusqu'à l'état presque sec afin d'éloigner la plus grande partie du HCl et l'on titre avec du complexon III en présence de murexide.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (VIII)

Studiul spectrofotometric al unor combinații complexe
cu *o,o'* - *m,m'* - și *p,p'* - diaminodifenil

de

CONST. GH. MACAROVICI și GERHARD SCHMIDT

În cadrul studiului combinațiilor complexe cu derivați diaminodifenilici, s-au cercetat pînă în prezent numai combinațiile complexe cu benzidină [1]. S-a considerat ca interesantă extinderea studiului și asupra izomerilor *m,m'*-și *o,o'*-diaminodifenil. În lucrarea de față, s-a cercetat pe cale spectrofotometrică sistemele:

CuCl_2 — *o,o'* - diaminodifenil — alcool etilic,

CuCl_2 — *m,m'*- diaminodifenil — alcool etilic,

CuCl_2 — *p,p'* - diaminodifenil — alcool etilic.

Scopul lucrării a fost de a urmări rapoartele de combinare între generatorul de complex și aminele respective, cînd acestea sînt în soluții diluate și a compara stabilitatea complexelor care se formează. Studiul s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru tip V S U 1 Carl Zeiss.

Pentru a stabili domeniul de absorbție, caracteristic complexelor respectivi, s-au măsurat în primul rînd extincțiile soluțiilor alcoolice ale *o,o'* -, *m,m'* - și *p,p'* - diaminodifenilului la diferite concentrații ($M/5000$, $M/10\ 000$, $M/20\ 000$), în ultraviolet ($\lambda = 225 - 400$ nm), apoi extincțiile amestecurilor formate din clorură de cupru și bazele respective, comparîndu-se curbele de extincție obținute.

Fig. 1 reprezintă curbele de extincție ale celor trei amine libere în soluții alcoolice, de concentrație $M/10\ 000$.

Cînd se amestecă soluții alcoolice de aceeași concentrație în amine, respectiv în clorură de cupru, amestecul se colorează în verde destul

de intens. Trasînd curbele de extincție în UV, se constată un maxim de absorbție la aceeași lungime de undă dar cu extincție pe jumătate decît pentru soluțiile alcoolice ale aminelor libere.

De exemplu, în fig. 2, curba 1 reprezintă extincțiile soluției de benzină $M/20\ 000$, cu maxim de absorbție $E = 0,66$ la $\lambda = 280$ nm, iar curba 2 reprezintă extincțiile amestecului echimolecular de soluție de clorură de cupru $M/20\ 000$ și benzină $M/20\ 000$, avînd maximul de absorbție $E = 0,34$ aproape la aceeași lungime de undă, cu o foarte mică deplasare spre lungimi de unde mai mari. Fenomenul global apare ca și cum benzidina de concentrație $M/40\ 000$ s-ar afla singură în soluție.

Din aceste cauze am lucrat în domeniul vizibil al spectrului.

În fig. 3, sînt reprezentate rezultatele obținute în urma fotometrării sistemelor amintite în domeniul vizibil. Cum se vede, complexul cu benzină are extincție maximă la 420 nm, iar complexii cu m,m' - și o,o' -diaminodifenil nu prezintă un maxim în domeniul vizibil al spectrului, ceace ne a determinat să lucrăm în ambele cazuri la $\lambda = 400$ nm, adică la densitatea optică cea mai mare în domeniul vizibil. Trebuie să menționăm că soluția de clorură de cupru (II), ca și cele ale aminelor libere, la diluții mari absorb foarte puțin. Din acest motiv curbele lor de extincție n-au mai fost reprezentate în fig. 3.

Domeniul de lucru odată stabilit, s-a trecut la determinarea raportului de combinare, apoi la calcularea constantelor de instabilitate.

Ca tehnică de lucru s-a folosit metoda amestecurilor continue propusă de Job [2] (amestecuri echimoleculare și neechimoleculare) și metoda seriilor cu concentrații variabile ale unuia dintre componenți, metoda lui Babco [3].

Figurile 4, 5 și 6 reprezintă curbele de extincție ale amestecurilor continue de soluții echimoleculare ale celor trei sisteme menționate la început. În fig. 4 se arată rezultatele obținute prin studiul sistemului $CuCl_2$ — o,o' -diaminodifenil — alcool etilic. În acest caz se formează un complex care are raportul de combinare $1Cu : 2$ baze. Cum se vede prin diluare se înscrie o slabă deplasare către raportul de combinare $1Cu : 1$ bază.

În fig. 5 sînt reprezentate curbele de extincție ale sistemului de $CuCl_2$ — m,m' -diaminodifenil — alcool etilic, la concentrații $M/400$ și $M/600$. Curbele 1 și 2 prezintă un maxim la raportul de combinare $1Cu : 1$ bază. După cum se vede din forma turtită a curbelor, complexul care se formează este mai instabil decît complexul cu benzină.

În fine, în cazul sistemului $CuCl_2$ — benzină — alcool etilic (fig. 6) la concentrații $M/1\ 000$, $M/2\ 000$ și $M/4\ 000$ raportul de combinare este $1Cu : 1$ bază.

Pentru a putea compara stabilitatea acestor combinații complexe, s-a studiat și amestecurile neechimoleculare. Datele obținute în urma

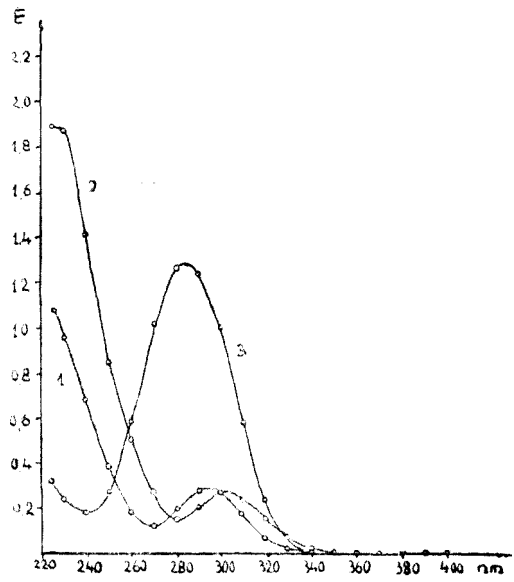


Fig. 1. Curbele de extincție ale aminelor libere în soluții alcoolice:
 1 — o,o'-diaminodifenil M/10000, d = 0,5 cm
 2 — m,m'-diaminodifenil M/10000, d = 0,5 cm
 3 — p,p'-diaminodifenil M/10000, d = 0,5 cm

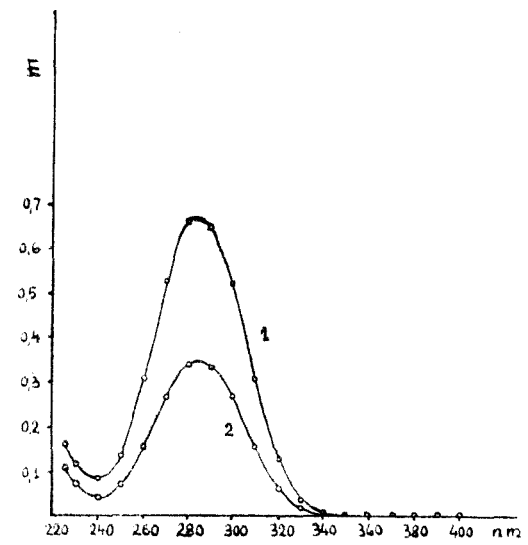


Fig. 2. Curbele de extincție ale benzidinei libere (curba 1) și a amestecului CuCl_2 - Benzidină, raportul 1 Cu : 1 bază (curba 2). Benzidina M/20000 și CuCl_2 M/20000, d = 0,5 cm.

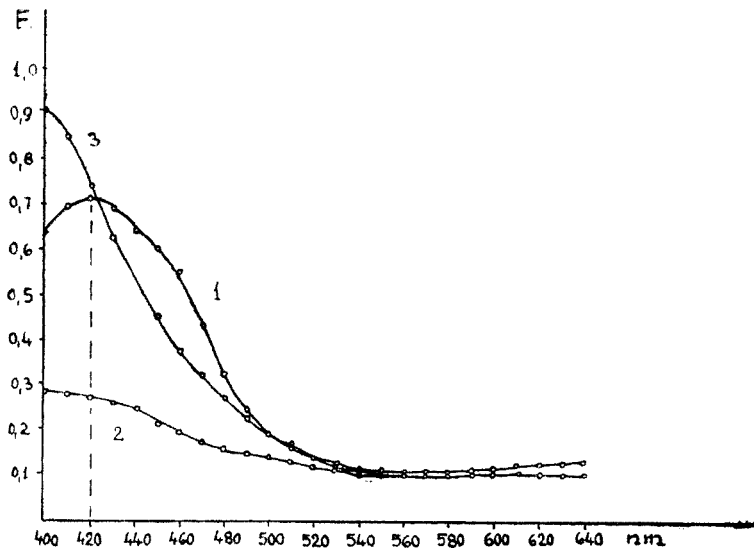


Fig. 3. Curbele de extincție ale sistemelor:
 Curba 1. CuCl_2 M/1000 + Bzd M/1000 (1 : 1); $d = 0,5$ cm
 Curba 2. CuCl_2 M/400 + m,m'-bază M/400 (1 : 1); $d = 1$ cm
 Curba 3. CuCl_2 M/400 + o,o'-bază M/400 (1 : 2); $d = 0,5$ cm

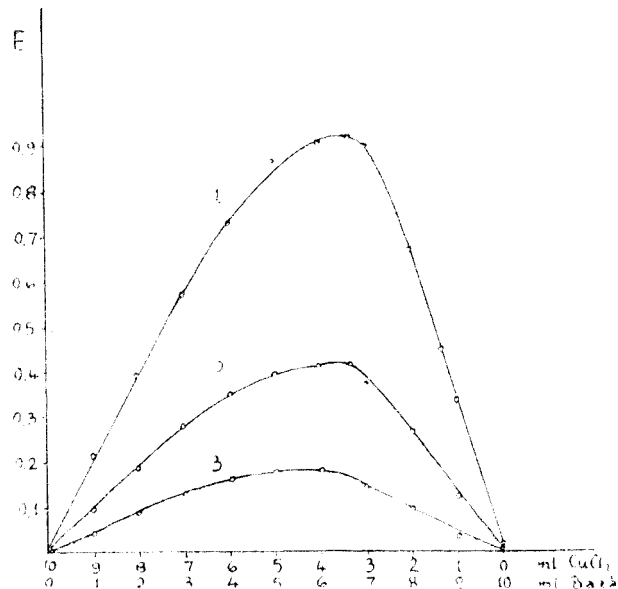


Fig. 4 Curbele de extincție ale amestecurilor continue de soluții echimoleculare:
 Curba 1 — CuCl_2 M/ 400 + o,o'-bază M/ 400;
 Curba 2 — CuCl_2 M/ 800 + o,o'-bază M/ 800;
 Curba 3 — CuCl_2 M/1600 + o,o'-bază M/1600;
 — $\lambda = 400$ mm, $d = 0,5$ cm

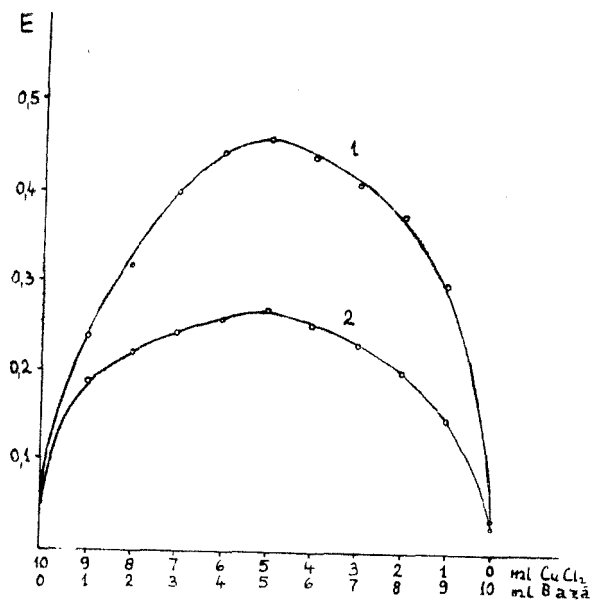


Fig. 5 Curbele de extincție ale amestecurilor continue de soluții echimoleculare:
 Curba 1 - CuCl_2 M/400 + m,m'-bază M/400;
 Curba 2 - CuCl_2 M/600 + m,m'-bază M/600;
 $\lambda = 400 \text{ nm}$, $d = 2 \text{ cm}$

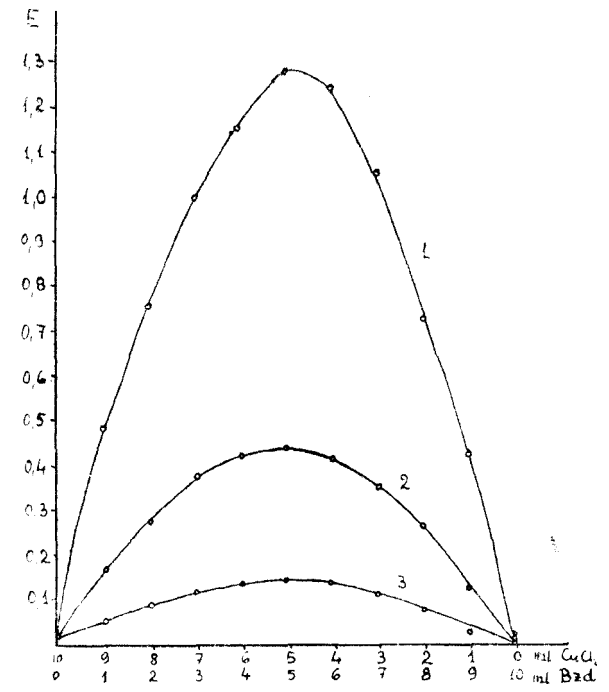


Fig. 6. Curbele de extincție ale amestecurilor continue de soluții echimoleculare:
 Curba 1 - CuCl_2 M/1000 + Bzd M/1000;
 Curba 2 - CuCl_2 M/2000 + Bzd M/2000;
 Curba 3 - CuCl_2 M/4000 + Bzd M/4000;
 $\lambda = 420 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ cm}$

acestui studiu au fost folosite pentru calcularea constantei de instabilitate, după formula dată de Job [2].

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1} [(pm+n)x-n]^{m+n}}{[n-(m+n)x](p-1)^{m+n-1}}$$

în care x este compoziția maximă a amestecului corespunzătoare valorii maxime a extincției;

p este raportul dintre concentrațiile molare ale adendului și generatorului de complex;

C este concentrația molară a generatorului de complex;

iar m și n reprezintă coeficienții celor doi constituenți în molecula complexului.

Figurile 7, 8 și 9 reprezintă curbele de extincție ale amestecurilor nechimoleculare pentru cele trei sisteme.

În cazul sistemului $\text{CuCl}_2 - o,o' - \text{diaminodifenil} - \text{alcool etilic}$ (fig. 7) compozițiile maxime au valorile 0,17, 0,25 și 0,30. La sistemul $\text{CuCl}_2 - m,m' - \text{diaminodifenil} - \text{alcool etilic}$ (fig. 8), valorile lui x sînt 0,3, 0,43 și 0,46; iar în cazul sistemului $\text{CuCl}_2 - p,p' - \text{diaminodifenil} - \text{alcool etilic}$ (fig. 9) cele trei compoziții maxime au valorile 0,2 respectiv 0,27 și 0,35.

Se menționează că pentru primul sistem, avînd în vedere că are loc o reacție de tipul $A + nB \rightleftharpoons AB_n$ în care $m = 1$ și $n = 2$, am utilizat formula :

$$K = \frac{C^2 \cdot p [(p+2)x-2]^2}{(2-3x)(p-1)^2}$$

dedusă din formula generală dată de Job [2]. Pentru ultimele două sisteme în care are loc o reacție de tipul $A + B \rightleftharpoons AB$, am aplicat formula :

$$K = \frac{C[(p+1)x-1]}{(1-2x)(p-1)}$$

în care $m = n = 1$.

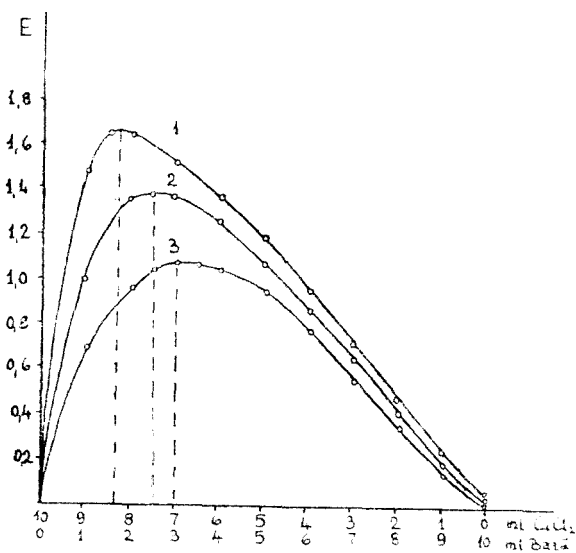


Fig. 7. Curbele de extincție ale amestecurilor continue de soluții nechimoleculare :

- Curba 1 — CuCl_2 M/1600 + o,o' -bază M/50
 Curba 2 — CuCl_2 M/1600 + o,o' -bază M/100
 Curba 3 — CuCl_2 M/1600 + o,o' -bază M/200
 $\lambda = 410 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ cm}$

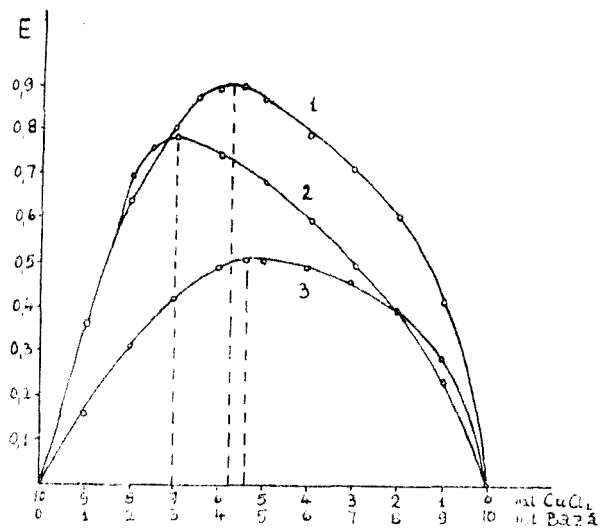


Fig. 8. Curbele de extincție ale amestecurilor continue

de soluții nechimiculare:

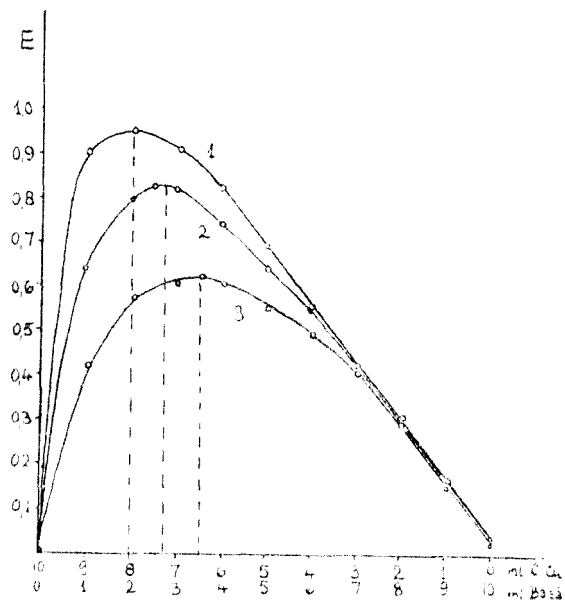
Curba 1 — CuCl_2 M/800 + m,m' - bază M/80 $\lambda = 400$ nm, $d = 2$ cmCurba 2 — CuCl_2 M/800 + m,m' - bază M/40 $\lambda = 400$ nm, $d = 1$ cmCurba 3 — CuCl_2 M/800 + m,m' - bază M/160 $\lambda = 400$ nm, $d = 2$ cm

Fig. 9. Curbele de extincție ale amestecurilor continue

de soluții nechimiculare:

Curba 1 — CuCl_2 M/2000 + Bzd M/100Curba 2 — CuCl_2 M/2000 + Bzd M/200Curba 3 — CuCl_2 M/2000 + Bzd M/400 $\lambda = 420$ nm, $d = 0,5$ cm

Tabelul 1 conține constantele de instabilitate calculate pentru cele trei sisteme, după Job.

Tabelul nr. 1

| Concentrația soluției de CuCl_2 C_1 | Concentrația soluției de amină C_2 | $p = \frac{C_2}{C_1}$ | x | K | K medie |
|---|--------------------------------------|-----------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| <i>o,o'</i> -diaminodifenil- CuCl_2 -alcool etilic | | | | | |
| $6,25 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | 32 | 0,17 | $4,71 \cdot 10^{-7}$ | $4,66 \cdot 10^{-7}$ |
| $6,25 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 16 | 0,25 | $3,47 \cdot 10^{-7}$ | |
| $6,25 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 8 | 0,3 | $5,81 \cdot 10^{-7}$ | |
| <i>m,m'</i> -diaminodifenil- CuCl_2 -alcool etilic | | | | | |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 20 | 0,3 | $4,62 \cdot 10^{-3}$ | $1,017 \cdot 10^{-2}$ |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 10 | 0,43 | $13,80 \cdot 10^{-3}$ | |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $6,25 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 0,46 | $12,10 \cdot 10^{-3}$ | |
| <i>p,p'</i> -diaminodifenil- CuCl_2 -alcool etilic | | | | | |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 20 | 0,2 | $4,49 \cdot 10^{-4}$ | $4,73 \cdot 10^{-4}$ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 10 | 0,27 | $4,68 \cdot 10^{-4}$ | |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 0,35 | $5,04 \cdot 10^{-4}$ | |

Pentru a verifica rezultatele obținute prin metoda lui Job, am studiat aceleași sisteme și prin metoda seriilor de soluții cu concentrații variabile ale unuia din componenți, ținându-se constantă concentrația generatorului de complex.

Rezultatele experimentale sînt reprezentate în fig. 10. Curbura de la începutul celor trei curbe, indică prezența unui echilibru în sistemele

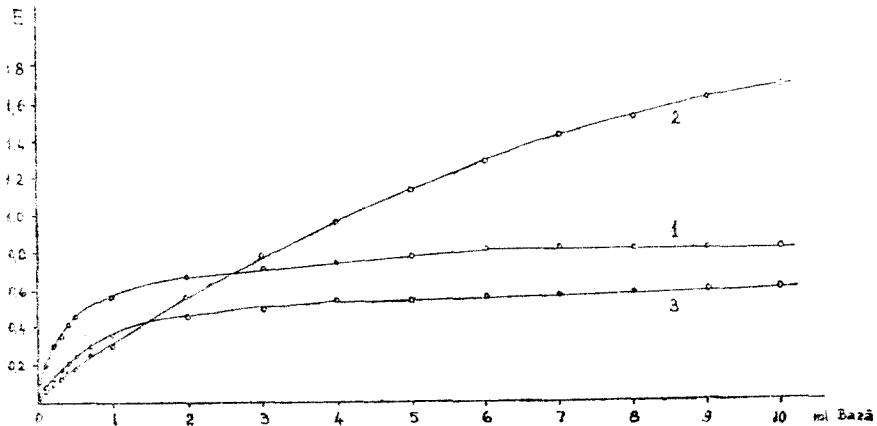


Fig. 10. Curbele de extincție la adaus variabil de adend și la concentrație constantă a generatorului de complex, la volum total constant, 20 ml:

Curba 1 — 10 ml CuCl_2 M/2000 + n ml Bzd M/50; $\lambda = 420$ nm, $d = 0,5$ cm

Curba 2 — 10 ml CuCl_2 M/800 + n ml *m,m'*-bază M/40; $\lambda = 400$ nm, $d = 2$ cm

Curba 3 — 10 ml CuCl_2 M/1600 + n ml *o,o'*-bază M/50; $\lambda = 400$ nm, $d = 0,5$ cm

respective. În cazul sistemului CuCl_2 — p,p' - diaminodifenil — alcool etilic, concentrația soluției de amină cu care s-a lucrat a fost de 40 de ori mai mare decât cea a soluției de clorură de cupru; în cazul sistemului CuCl_2 — m,m' - diaminodifenil — alcool etilic, concentrația a fost numai de 20 de ori mai mare, iar în cazul sistemului CuCl_2 — o,o' - diaminodifenil — alcool etilic, ea a fost de 32 ori mai mare.

Punctele de pe aceste curbe au fost folosite pentru calcularea constantelor de instabilitate după formula dată de B a b c o [3]:

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2 (\rho - 1)}{(C_2 - \rho C_1)}$$

în care $\rho = \frac{D_2}{D_1}$; C_1 și C_2 concentrațiile ligandului în cele două probe, iar D_1 și D_2 sînt densitățile optice corespunzătoare.

Pentru cazul sistemului CuCl_2 — o,o' - diaminodifenil — alcool etilic, raportul de cobinare fiind 1 Cu : 2 Baze, s-a folosit formula:

$$K = \frac{C_1^2 \cdot C_2^2 (\rho - 1)}{(C_2^2 - C_1^2 \rho)}$$

Rezultatele obținute se află în tabelul 2 și se poate vedea că ele concordă destul de bine cu rezultatele obținute prin metoda amestecurilor nechimiculare.

Tabelul nr. 2

| C_1 | C_2 | D_1 | D_2 | $\rho = \frac{D_2}{D_1}$ | K | K medie |
|---|----------------------|-------|-------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| <i>o,o'-diaminodifenil-CuCl₂-alcool etilic</i> | | | | | | |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,24 | 0,605 | 2,52 | $3,82 \cdot 10^{-7}$ | $5,16 \cdot 10^{-7}$ |
| $7 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,3 | 0,605 | 2,01 | $4,99 \cdot 10^{-7}$ | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,365 | 0,605 | 1,657 | $6,68 \cdot 10^{-7}$ | |
| <i>m,m'-diaminodifenil-CuCl₂-alcool etilic</i> | | | | | | |
| $3,75 \cdot 10^{-4}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 0,112 | 1,73 | 15,45 | $1,03 \cdot 10^{-2}$ | $1,18 \cdot 10^{-2}$ |
| $6,25 \cdot 10^{-4}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 0,17 | 1,73 | 10,17 | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | |
| $8,85 \cdot 10^{-4}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 0,244 | 1,73 | 7,089 | $1,08 \cdot 10^{-2}$ | |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 0,296 | 1,73 | 5,84 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | |
| <i>p,p'-diaminodifenil-CuCl₂-alcool etilic</i> | | | | | | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,575 | 0,84 | 1,46 | $5,38 \cdot 10^{-4}$ | $4,92 \cdot 10^{-4}$ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,465 | 0,84 | 1,81 | $4,45 \cdot 10^{-4}$ | |
| $7,5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,53 | 0,84 | 1,58 | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | |

Dacă se compară stabilitățile celor trei complecși se observă că pentru combinația de tipul 1 Cu : 1 bază, stabilitatea lor scade odată cu apropierea celor două funcții aminice din molecula diaminodifenilului. În cazul o,o' - diaminodifenilului nu s-a reușit pînă în prezent nici prin sinteză și nici pe cale fotometrică să se pună în evidență complexul de

tipul 1 Cu : 1 bază, ceea ce înseamnă că acest complex trebuie să fie foarte instabil. Pe de altă parte complexul de tipul 1 Cu : 2 baze are o stabilitate cu mult mai mare, fiind de ordinul 10^{-7} (constanta globală), încât putem presupune că se formează numai această formă.

Existența acestor combinații a fost confirmată ulterior și prin sinteză, alături de obținerea altor combinații complexe, care vor forma subiectul unei note aparte.

Derivatul *o,o'*-diaminodifenil și *m,m'*-diaminodifenil au fost preparate după indicațiile din literatură [4], iar benzidina s-a procurat din comerț.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, „Studii cercet. chimie Cluj”, **10**, 243 [1959]; „Studia Univ. Babeș-Bolyai” Chemia **1960**, 103.
2. P. Job, „Ann. Chem.” **10**, 113 [1928].
3. A. K. Babco, *Fiziko-himiceski analiz kompleksnih soedinenii v rastvorah (optičeskii metod)*, Izdatelstvo Akademii nauk ukrainskoi SSR, Kiev, 1955, pag. 137.
4. Št. von Nientowski, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **34**, 3327 [1901].

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИФЕНИЛОВЫМИ ДЕРИВАТАМИ (VIII)

*Спектрофотометрические исследования некоторых комплексных соединений с *o,o'*-*m, m'*- и *p, p'*-диаминдифенилом*

(Резюме)

Изучено спектрофотометрически образование комплексных соединений в растворах этилового спирта между хлористой медью (II) и дериватами *o, o'* — *m, m'* — диаминдифенила и бензидина. Прослеживалось соотношение соединений между производным комплекса и соответствующими аминами в разбавленных растворах, и были определены постоянные неустойчивости образованных комплексов.

Был применён метод эквимолекулярных и неэквимолекулярных непрерывных смесей по П. Жобу [2], и метод серий с переменными концентрациями одного из компонентов, по Бабко [3].

Постоянные неустойчивости совпадают при обоих методах и приведены в таблицах I и II. При сравнении устойчивости трёх комплексов, отмечено, что для соединения типа 1 Cu : 1 основание их устойчивость снижается с приближением обеих аминных функций молекулы диаминдифенила. В случае *o, o'*-диаминдифенила до настоящего времени не удалось найти ни синтетически, ни фотометрически комплекса типа 1 Cu : 1 основание, факт, означающий, что этот комплекс должен быть очень неустойчивым. С другой стороны, комплекс типа 1 Cu : 2 основание обладает намного большей устойчивостью, будучи 10^{-7} порядка (общая постоянная), так, что можно предположить, что образуется только эта форма.

ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES-
(VIII)

Étude spectrophotométrique de certains combinaisons complexes avec o,o', m,m'- et p,p' diamino-diphényle

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié spectrophotométriquement la formation des combinaisons complexes dans des solutions d'alcool éthylique entre le chlorure de cuivre(II) et les dérivés o,o', m,m'-diaminodiphényle et benzidine. Ils ont relevé les différents rapports de combinaison entre le générateur de complexe et les amines respectives dans des solutions diluées et ont déterminé les constantes d'instabilité des complexes formés.

On a appliqué la méthode des mélanges continus équimoléculaires et non-équimoléculaires d'après P. J o b [2] et la méthode des séries à concentrations variables d'un des composants, d'après B a b c o [3].

Les constantes d'instabilité concordent avec les deux méthodes; elles sont indiquées dans les tableaux I et II. Si l'on compare la stabilité des trois complexes, on observe que, pour la combinaison du type 1 Cu : 1 base, leur stabilité décroît avec le rapprochement des deux fonctions aminiques de la molécule de diaminodiphényle. Dans le cas du o,o'-diaminodiphényle, on n'est pas parvenu jusqu'à présent, soit par synthèse, soit par voie photométrique, à mettre en évidence le complexe de type 1 Cu : 1 base, ce qui signifie qu'il doit être très instable. D'autre part, le complexe de type 1 Cu : 2 bases possède une stabilité beaucoup plus grande, celle-ci étant d'ordre 10^{-7} (constante globale), de sorte que nous pouvons supposer qu'il ne se forme que cette forme.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (VIII)

Tiocianați metalici cu benzidina

de

CONST. GH. MACAROVICI și RODICA MICU-SEMIENIUC

În cadrul lucrărilor asupra combinațiilor complexe cu benzidină și alți derivați aminodifenilici, executate în laboratoarele din Cluj au existat și preocupări de aplicare analitică a acestor combinații.

Astfel, G. Spacu [1] a comunicat câteva reacții foarte sensibile pentru recunoașterea ionilor de cupru în diferite soluții apoase neutre, bazate pe formarea combinațiilor complexe: $[\text{CuBzd}(\text{SCN})_2]$, $[\text{CuBzdJ}_2]$, $[\text{CuTlid}(\text{SCN})_2]$. Acestea se separă sub formă de precipitate floconoase de culoare albastră închisă. Sensibilitatea lor, în primul moment, s-a indicat a fi de 1 : 500.000.

G. Spacu și Const. Gh. Macarovici [2] au arătat că deoarece unele din aceste reacții sînt cantitative, ele pot fi folosite pentru dozarea macro- și micro-gravimetrică a ionilor de cupru din soluții apoase neutre.

În descrierea metodei de dozare se arată că dacă nu sînt prezente alte săruri decît cele de amoniu, precipitatul format, după filtrare, se poate calcina la oxid de cupru, fără a mai fi spălat. Excesul de benzidină ce se poate separa în soluție apoasă alături de precipitat nu incomodează, deoarece se arde. Prin calcinarea precipitatului rezultă numai oxid de cupru, eroarea rezultată fiind mai mică decît $\pm 0,5\%$.

Yvette Marin și Clement Duval [3] studiind termogravimetric combinația $[\text{CuBzd}(\text{SCN})_2]$, arată că produsul obținut după indicațiile autorilor [2] n-ar conține benzidină, ci ar fi numai $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, importanța sintezei fiind dată de faptul că astfel se poate obține tiocianatul de cupru bivalent. Autorii citați consideră că dozarea cuprului pe această cale nu este recomandabilă, ceea ce C. Duval menționează și în cartea sa „Inorganic Thermogravimetric Analysis” [4].

Pe de altă parte, F. B. Marti și C. B. Goyanes [5] studiind tot termogravimetric condițiile de existență a complexului $\text{CuBzd}(\text{SCN})_2$ propus de G. Spacu și Const. Gh. Macarovici [2] pentru

dozarea cuprului și criticat de I. Marin și C. Duval [3], constată următoarele: dacă la soluția diluată de cupru se adaugă mai întâi soluția alcoolică de benzidină sub agitare puternică, apoi soluția de rodanură, rezultă un precipitat stabil albastru, care are compoziția dată de Spacu.

După curba de termoliză, compusul $[\text{CuBzd}(\text{SCN})_2]$ este stabil pînă la 180°C , iar la temperaturi mai ridicate se descompune repede; între $570\text{--}800^\circ\text{C}$ trece în oxid de cupru, deci produsul format poate fi utilizat pentru dozarea gravimetrică a ionilor de cupru. Dar dacă la soluția ionilor de cupru se adaugă mai întâi rodanura și apoi benzidina, autorii citați [5] arată că s-ar forma numai rodanură cuprică, care absoarbe benzidina, dînd produsul albastru fără a avea o compoziție constantă și definită.

După apariția acestei lucrări, C. Duval în „Traité de micro-analyse minérale” [6] menționează că F. B. Marti și C. B. Goyanes, modificînd metoda operatorie, au constatat existența combinației complexe amintite, pînă la 180°C , contrar afirmațiilor din prima sa lucrare [3, 4].

Ținînd seama de cele arătate mai sus, am considerat că este necesar să reluăm acest studiu, care face obiectul notei de față.

Trebuie remarcat de la început că este surprinzător faptul că I. Marin [3] nu a găsit substanță organică în precipitatul format priu reacționarea dintre ionii de cupru bivalent, benzidină și rodanură.

Totodată trebuie arătat că, indiferent de ordinea adăugării componentelor reacției, rezultă aceeași combinație complexă contrar celor afirmate de autorii spanioli, combinație care de fapt este următoarea: $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$.

Dacă se lucrează cu cantități exact stoechiometrice de benzidină și rodanură față de cantitatea de cupru, se obțin doi compuși complecși de compoziție diferită: $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ și $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$, primul de culoare brună-neagră, al doilea de culoare albastră-închisă.

Aceste sinteze se pot realiza fie adăugînd soluția alcoolică 2% de benzidină, la un volum mare (250 ml) de soluție apoasă de ioni de cupru, conținînd 0,1 g Cu^{2+} și cantitatea stoechiometrică de rodanură, fie adăugînd o soluție apoasă de acetat de benzidină la același volum al soluției apoase de sare de cupru.

Cînd se lucrează cu o soluție alcoolică de benzidină în cantități stoechiometrice, se pot obține ambele combinații, pe cînd în cazul utilizării soluției de acetat de benzidină se obține numai compusul $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$. Ambele combinații sînt microcristaline.

Aceste substanțe au fost studiate termogravimetric, cu o balanță tip Erdély, cu o viteză de ridicare a temperaturii de $4\text{--}5^\circ\text{C}/\text{min}$. Curbele de termoliză (fig. 1 și 2) ne arată comportarea asemănătoare a celor doi complecși, fie că sînt sintetizați cu soluție alcoolică de benzidină, fie că se lucrează cu soluție apoasă de acetat de benzidină. Din curbele de termoliză se constată că $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ este stabil pînă la 200°C , iar complexul $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$ este stabil pînă la 180°C . Între 200°C (respectiv 180°C) și 360°C , curba scade încet, iar de la această temperatură pînă la 490°C

(respectiv 510°C) căderea curbei este bruscă. După 500°C căderea curbei este foarte lentă și, la 700°C ajunge la constant.

Curba obținută de I. Marin [4], este deosebită de curbele obținute de noi în ceea ce privește panta de cădere a curbei după temperatura de 168°C indicată ca început de descompunere. La curbele noastre lipsește creșterea în greutate de la temperatura de 381°C, creștere explicată de autoare [4] prin oxidarea Cu_2S rezultată în timpul arderii.

Această creștere ulterioară a curbei în cazul nostru nu a mai avut loc, datorită toamai prezenței substanței organice, care prin descompunerea sa devine reductoare. Procesele de formare și oxidare a Cu_2S se suprapun, din care cauză nici nu se manifestă printr-o creștere în greutate care să apară pe curbă.

Pentru a avea siguranță că tipul de termobalanță utilizată de noi dă rezultate identice cu cel al termobalanței folosite de I. Marin, am executat și termoliza rodanurii cuproase. Curba obținută de noi este asemănătoare cu cea obținută de I. Marin, de unde tragem concluzia că și celelalte curbe ar trebui să se asemene. Avînd în vedere diferențele amintite mai

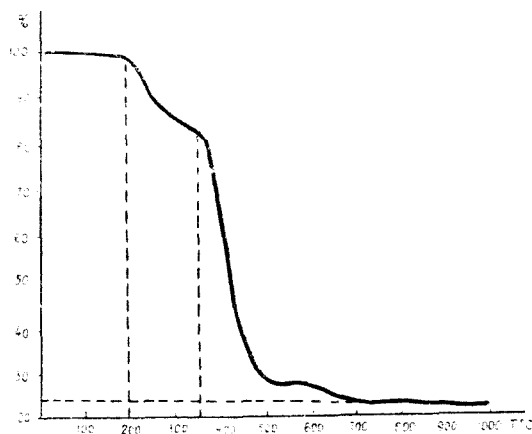


Fig. 1. Curba de termoliză a complexului $Cu(SCN)_2 \cdot Bzd$.

sus, putem conchide că autorii citați [3,4] nu au lucrat în condițiile indicate (1 și 2).

Atunci cînd se lucrează cu un exces de benzidină și rodanură față de cantitatea de cupru luată în lucru, curba de termoliză (fig. 3) este asemănătoare, dar nu identică cu curbele de termoliză pentru substanțele sintetizate cu cantități stoechiometrice, din cauza excesului de benzidină care se precipită în soluție apoasă alături de complex. Pentru dozarea gravimetrică a cuprului prin calcinarea la oxid a complexu-

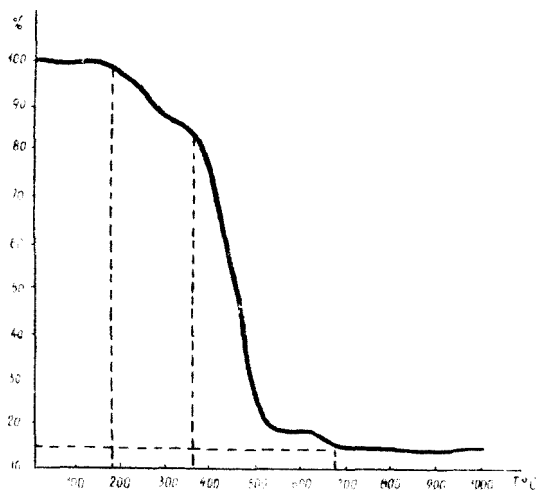


Fig. 2. Curba de termoliză a complexului $Cu(SCN)_2 \cdot 2Bzd$

lui, care rezultă în orice condiții, prezența excesului de benzidină și rodanură nu are importanță deoarece ele se ard complet, așa cum a arătat G. Spacu și Const. Gh. Macarovici [2].

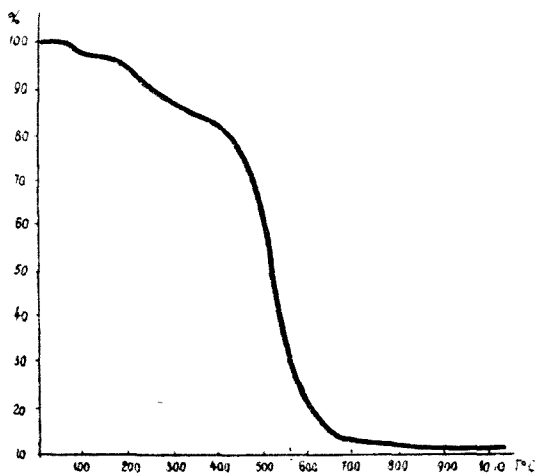


Fig. 3. Curba de termoliză a complexului obținut cu cantități nestoechiometrice de rodanură și benzidină față de cantitatea de Cu^{2+} luată în lucru.

obținut noi complecși cu zinc, mercur, nichel, cobalt, cu benzidină și rodanură, de compoziția următoare :

3. $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ microcristale albe
4. $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd}$ " slab beje
5. $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ " galben deschise
6. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " verzi deschise
7. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd}$ " verzi
8. $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " roz

De asemenea s-au obținut complecși ai cuprului și cu alți derivați diaminodifenilici, în afară de benzidină, și anume cu o-o'-diaminodifenil și m-m'-diaminodifenil.

9. $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot (o-o'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2$ microcristale brun-roșcate
10. $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot (m-m'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$ microcristale verzi-măslinii

Substanțele sus menționate nu sînt încă cunoscute în literatură, cu excepția combinațiilor 3 și 6 care au fost sintetizate de G. Spacu și Const. Gh. Macarovici [7] însă cu alt conținut de apă, anume; $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Modul de sinteză a fost cel descris la complecșii cupro-rodano-benzidinic. S-au obținut atît în soluții apoase-alcoolice, cît și numai în soluții apoase. Concentrațiile soluțiilor s-au menținut aproximativ aceleași.

Executînd termoliza complexului $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, din curba de termoliză (fig.4) se constată că substanța pierde apa între 20-60°C. După această temperatură curba se menține constantă pînă aproximativ

În concluzie, considerăm că microdozarea cuprului prin precipitare sub formă de complex rodano-benzidinic și calcinat la CuO poate fi utilizată, cînd cuprul se află singur în soluție. Această metodă prezintă avantajul că nu este necesară spălarea precipitatului format, care se poate arde umed pînă la oxid.

Totodată remarcăm că substanțe complexe ale unor metale grele și benzidină se pot obține în soluții apoase sau apoase alcoolice, nu numai în soluții alcoolice. În afară de combinațiile cuprului cu rodanură și benzidină menționate mai sus, s-au

la 120°C, urmînd o descompunere lentă pînă la 260°C. Între 260—360°C avem din nou o constanță, urmată de o descompunere lentă. La 480°C începe o descompunere bruscă, care se termină la 650°C. După 800°C greutatea se menține constantă, corespunzînd oxidului de zinc format.

Procesul de descompunere este complex. Astfel: între 120°C—260°C se descompune în primul rînd ionul SCN^- , cu formare de sulfură metalică și, degajare de $(\text{CN})_2$, concomitent cu începerea arderii benzidinei. Acest lucru s-a dovedit prin analiza substanței după ce a fost încălzită la temperatura de 300°C, cînd se constată degajarea de hidrogen sulfurat sub acțiunea unui acid mineral și totodată prezența substanței carbonizate.

Acest proces de descompunere este asemănător pentru toate celelalte substanțe.

Din curba de termoliză a complexului $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig.5), se constată că între 60—100°C se îndepărtează moleculele de apă conținute, urmînd o descompunere lentă și după 250°C o descompunere rapidă, reprezentată printr-o pantă bruscă, care se termină la 500°C, după care greutatea rămîne constantă.

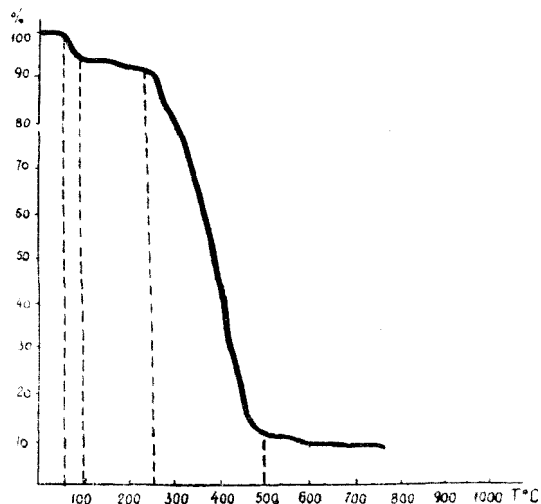


Fig. 5. Curba de termoliză a complexului $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

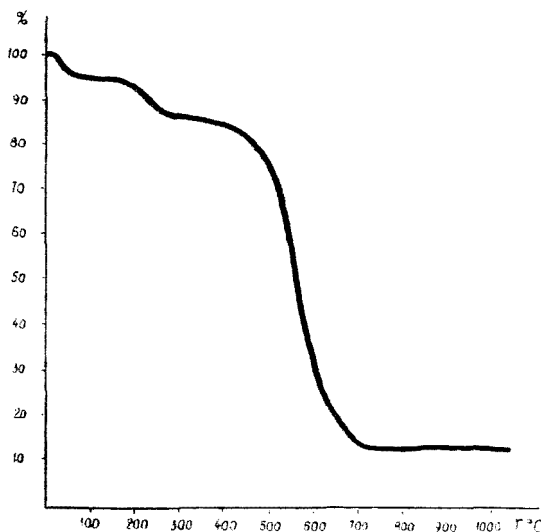


Fig. 4. Curba de termoliză a complexului $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Din curba de termoliză a complexului $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig.6), se vede că substanța este stabilă pînă la 80°C. Între 80—100°C pierde cele două molecule de apă. Substanța anhidră pierde foarte puțin în greutate pînă la 260°C, după care, odată cu creșterea temperaturii are loc o descompunere reprezentată

printr-o pantă bruscă, pînă la 470°C, rămîind după aceea aproape constantă.

Curba de termoliză a $\text{Cu}(\text{SCN})_2(o,o'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2$, din fig. 7, arată că substanța este stabilă pînă la temperatura de 120°C după care urmează o descompunere treptată, reprezentată printr-o pantă mai lentă pînă la 650°C, apoi greutatea scade foarte încet, iar la 880°C există numai oxid de cupru.

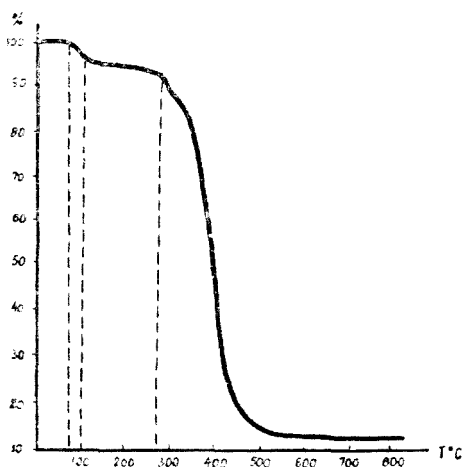


Fig. 6. Curba de termoliză a complexului $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

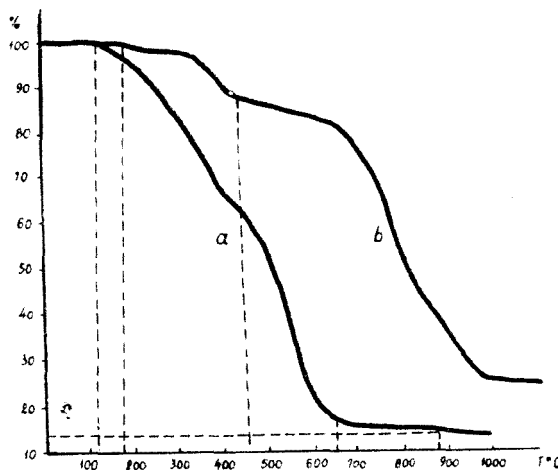


Fig. 7. a. Curba de termoliză a complexului:
a. $\text{Cu}(\text{SCN})_2(o,o'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2$
b. Curba de termoliză a complexului $\text{Cu}(\text{SCN})_2(m,m'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2$

Din curba de termoliză a $\text{Cu}(\text{SCN})_2(m,m'-\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2$ (fig.7), curba b, se vede că substanța este stabilă pînă la temperatura de 180°C, după care are loc o descompunere lentă în două trepte, pînă la temperatura de 450°C. Descompunerea mai accentuată începe după 600°C și se termină la aproximativ 980°C. Greutatea rămîne constantă numai după 1000°C.

Complexii obținuți sînt relativ stabili, se descompun la temperatură mai ridicată, înainte de-a se topi. În ceea ce privește solubilitatea, combinațiile $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ și $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$, sînt practic insolubile, atît în apă, cît și în alcool, de aceea sînt apte pentru o dozare gravimetrică. Celelalte combinații au o solubilitate vizibilă, însoțită de descompunere.

Partea experimentală.

1. $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ s-a sintetizat în următoarele două feluri:

a) La o soluție apoasă care conține 0,1 g cupru la 240 ml apă, se adaugă repede 25 ml soluție 1% NH_4SCN și, sub agitare, 15 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Raportul dintre cupru și benzidină este de un ion-gram

Cu^{2+} : 1 mol benzidină. Se formează imediat un precipitat brun-negru, care se filtrează la trompă, și fără a se spăla, se usucă în aer.

Analiza :

| | | | |
|----------|------------|----------------------|------------------|
| Calculat | 17,46 % Cu | 7,70 % N(benzidinic) | 15,39 % N(total) |
| Găsit | 17,51 % Cu | 7,78 % N(") | 15,52 % N(") |

b) La 210 ml soluție apoasă care conține 0,1 g Cu^{2+} se adaugă succesiv și sub agitare, 25 ml soluție apoasă 1% NH_4SCN și 240 ml soluție apoasă saturată de acetat de benzidină (cantități echimoleculare de 1Cu^{2+} : 1 Bzd acetat). Rezultă aceeași substanță microcristalină de culoare brună-neagră.

Analiza:

| | | | |
|----------|------------|----------------------|------------------|
| Calculat | 17,46 % Cu | 7,70 % N(benzidinic) | 15,39 % N(total) |
| Găsit | 17,42 % Cu | 7,80 % N(") | 15,50 % N(") |

Precipitatul brun-negru este stabil în aer, practic insolubil în apă și alcool etilic, chiar la fierbere.

Azotul benzidinic s-a dozat, atât la această substanță cât și la următoarele, prin titrare cu NaOH 0,1 n a sulfatului de benzidină precipitat (metoda inversă Raschig). Azotul total s-a dozat prin metoda semi-micro Dubski, iar elementele metalice în mod obișnuit.

2. $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$: la 240 ml soluție apoasă care conține 0,1 g Cu^{2+} s-a adăugat repede, succesiv și sub agitare, 25 ml NH_4SCN 1% și 30 ml soluție alcoolică 2% benzidină (raportul 1 Cu : 2Bzd). Rezultă un precipitat albastru-intens care se filtrează la trompă, și se usucă în aer.

Analiza :

| | | | |
|----------|------------|-----------------------|------------------|
| Calculat | 11,60 % Cu | 10,22 % N(benzidinic) | 15,33 % N(total) |
| Găsit | 11,63 % Cu | 10,22 % N(") | 15,41 % N(") |

Precipitatul albastru intens este stabil în aer, se descompune la 180°C și este practic insolubil în apă și alcool.

3. $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se dizolvă 2 g acetat de zinc în 60 ml H_2O și se filtrează. La această soluție se adaugă 120 ml soluție apoasă de NH_4SCN 1% și se lasă în repaos câteva minute. După aceasta se adaugă 90 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Sub agitare rezultă imediat un precipitat alb. Se filtrează la trompă, se spală cu apă și se usucă în aer.

Analiza :

| | | | | |
|----------|------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Calculat | 11,16 % Zn | 9,56 % N(benzidinic) | 19,81 % SCN ⁻ | 6,14 % H_2O |
| Găsit | 11,13 % Zn | 9,54 % N(") | 19,98 % SCN ⁻ | 6,48 % H_2O |

Substanța microcristalină albă pierde cu ușurință apa din constituția sa, și se dizolvă cu descompunere în apă și alcool.

4. $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Bzd}$: La o soluție apoasă de 0,2 g Zn^{2+} în 40 ml H_2O se adaugă 40 ml soluție apoasă 1% NH_4SCN și 30 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Se precipită imediat, o substanță microcristalină, de culoare slab beje. Se filtrează la trompă și se spală cu apă. Se usucă în aer.

Analiza :

| | | | | | | |
|----------|-------|----|--------|---------------|--------|------------------|
| Calculat | 8,90% | Zn | 11,44% | N(benzidinic) | 15,81% | SCN ⁻ |
| Găsit | 8,99% | Zn | 10,97% | N(") | 15,66% | SCN ⁻ |

Substanța are proprietăți asemănătoare cu precedentă.

5. $Hg(SCN)_2 \cdot Bzd$: La 100 ml soluție apoasă de $Hg(SCN)_2$ obținută la cald, care conține 0,07 g Hg^{2+} se adaugă 4 ml soluție alcoolică 2% de benzidină (1Hg : 1Bzd). Rezultă imediat un precipitat galben deschis, care se filtrează, se spală cu apă și se usucă în aer.

Analiza :

| | | | | | | |
|----------|--------|----|-------|---------------|--------|----------|
| Calculat | 40,05% | Hg | 5,59% | N(benzidinic) | 23,18% | N(total) |
| Găsit | 40,52% | Hg | 5,81% | N(") | 22,98% | N(") |

Substanța este puțin stabilă în aer, după 2—3 zile se descompune înnegrindu-se. De asemenea se descompune în apă.

6. $Ni(SCN)_2 \cdot 2Bzd \cdot 2H_2O$: La 10 ml soluție apoasă care conține 0,25 g Ni^{2+} sub formă de acetat se adaugă 50 ml soluție apoasă 1% de NH_4SCN și 40 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Rezultă un precipitat verde deschis, care se filtrează la trompă fără să se spele și se usucă în aer.

Analiza :

| | | | | | | | | |
|----------|--------|----|-------|---------------|--------|------------------|-------|------------------|
| Calculat | 10,02% | Ni | 9,68% | N(benzidinic) | 20,08% | SCN ⁻ | 6,21% | H ₂ O |
| Găsit | 10,11% | Ni | 9,82% | N(") | 19,76% | SCN ⁻ | 6,01% | H ₂ O |

Substanța este stabilă în aer și se dizolvă în apă și alcool.

7. $Ni(SCN)_2 \cdot 3Bzd$: se sintetizează de asemenea în două moduri.

a) La 160 ml soluție apoasă de acetat de nichel care conține 0,2 g Ni^{2+} se adaugă 50 ml soluție apoasă de NH_4SCN 1% și 80 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Rezultă un precipitat verde, mai închis la culoare ca precedentul, care se filtrează la trompă fără să se spele.

Analiza

| | | | | | | |
|----------|-------|----|--------|---------------|--------|------------------|
| Calculat | 8,07% | Ni | 11,55% | N(benzidinic) | 15,96% | SCN ⁻ |
| Găsit | 8,02% | Ni | 11,47% | N(") | 15,80% | SCN ⁻ |

Substanța microcristalină de culoare verde este stabilă în aer și solubilă în apă și alcool.

b) La 10 ml soluție apoasă de acetat de nichel care conține 0,2 g Ni^{2+} se adaugă 50 ml soluție apoasă 1% NH_4SCN și sub agitare continuă 650 ml soluție apoasă saturată de acetat de benzidină. Rezultă o substanță microcristalină verde închis, cu aceleași proprietăți ca precedentă.

Analiza :

| | | | | | | |
|----------|-------|----|--------|---------------|--------|------------------|
| Calculat | 8,07% | Ni | 11,55% | N(benzidinic) | 15,96% | SCN ⁻ |
| Găsit | 7,95% | Ni | 11,41% | N(") | 15,88% | SCN ⁻ |

8. $Co(SCN)_2 \cdot 3Bzd \cdot 2H_2O$: La o soluție apoasă de acetat de cobalt care conține 0,2 g Co^{2+} în 170 ml apă, se adaugă 40 ml soluție apoasă de NH_4SCN 1% și 30 ml soluție alcoolică 2% de benzidină. Totul se menține

la circa 15°C. Rezultă un precipitat microcristalin de culoare roz. Se filtrează la trompă, fără spălare și se usucă în aer.

Analiza :

Calculat 7,72% Co 11,01% N(benzidinic) 15,20% SCN - 4,71% H₂O

Găsit 7,78% Co 11,08% N(") 15,58% SCN - 4,64% H₂O

Substanța roză, microcristalină, este stabilă în aer și solubilă în apă și alcool.

9. $Cu(SCN)_2 \cdot (o,o'-H_2N-C_6H_4 \cdot C_6H_4-NH_2)_2$: La 240 ml soluție apoasă de azotat de cupru care conține 0,1 g Cu²⁺ se adaugă 25 ml soluție apoasă 1% de NH₄SCN și 30 ml soluție alcoolică de o,o'-diaminodifenil 2%. (Raportul 1 Cu : 2 bază). Rezultă imediat un precipitat microcristalin brun-roșcat, care se filtrează la trompă și se usucă în aer.

Analiza :

Calculat 11,60% Cu 15,33% N(total)

Găsit 11,63% Cu 15,42% N(")

Substanța microcristalină este stabilă în aer, solubilă în apă, practic insolubilă în alcool.

10. $Cu(SCN)_2 \cdot (m,m'-H_2N-C_6H_4 \cdot C_6H_4-NH_2)_2$: la o soluție apoasă de azotat de cupru care conține 0,1 g Cu²⁺ în 210 ml apă, se adaugă 25 ml soluție apoasă 1% de NH₄SCN și 15 ml soluție alcoolică 2% de m,m'-diaminodifenil. Se formează un precipitat microcristalin de culoare verde-măsliniu. Uneori în sinteză nu se obține un produs unitar, foarte probabil din cauză că se formează în același timp, în mică cantitate, și combinația cu 2 baze, care nu s-a putut obține în stare pură.

Analiza :

Calculat 17,46% Cu 15,39% N(total)

Găsit 17,40% Cu 14,81% N(total)

Substanța este suficient de stabilă în aer și practic insolubilă în apă și alcool.

Curbele termogravimetrice au fost obținute cu o termobalanță de tip Erdély, așa cum s-a arătat în partea generală a notei de față.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. G. Spăcu, „Bul. Soc. Științe” Cluj, România 1926, III, pag. 16.
2. G. Spăcu și C. G. E. Macarovic, „Z. Analyt. Chem.”, 102, 350 [1935].
3. I. Marin și C. Duval, „Analytica Chim. Acta”, Amsterdam, 6, 47 [1952].
4. C. Duval, „Inorganic thermogravimetric analysis”. Amsterdam-Haustin New York-London, Elsevier Publ. Comp., 1953 vol. 1, pag. 268.
5. F. B. Marti și C. B. Goyanes, „An. Real. Soc. espan.”, Fізica-Quim., Ser. B 50, 285 [1954].
6. C. Duval, „Traité de microanalyse minérale”, Paris, Presses Scientifiques internationales, 1956, III, 119.
7. G. Spăcu și C. G. E. Macarovic, „Bul. Soc. Științe” Cluj, România 1933, VII, pag. 227.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИФЕНИЛОВЫМИ ДЕРИВАТАМИ (VII)

Металлические тиоцианаты с бензидином

(Резюме)

Г. Спаку [1] предложил качественную реакцию для ионов меди — образование комплекса $\text{Cu Bzd}(\text{SCN})_2$ — флюккулационный темно-синий осадок, с чувствительностью до 1:500 000. Г. Спаку и К. Г. Макарович [2] использовали образование этого соединения для макро и микровесовой дозировки ионов меди из водных нейтральных растворов.

Изучая термогравиметрически предложенный авторами комплекс $\text{Cu Bzd}(\text{SCN})_2$, И. Марини и К. Дюваль [3 и 4] показывают, что он не содержит бензидина, а является лишь $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ и отрицают возможность дозировки меди этим путем.

Методом инверсии реагентов и термогравиметрического изучения комплекса, Ф. Б. Мартини и К. Б. Гоянес [5] подтвердили существование соединения $\text{Cu Bzd}(\text{SCN})_2$, сообщаемого Г. Спаку, а также его использование как метод дозировки ионов меди [2]. К. Дюваль изменяет своё мнение [6] и принимает замечания испанских авторов [5]. Продолжая изучение, как путем синтеза, так и термогравиметрически, авторы настоящей работы показывают, что независимо от порядка добавления реагентов, ионы меди количественно осаждаются в виде комплекса с бензидином, который путем сжигания превращается в CuO и взвешивается. Если работать с количествами строго стехиометрическими, можно получить два комплексных соединения: $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ — коричнево-черный и $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$ — темно-синий. Можно работать лишь с водными разбавленными растворами, используя, вместо спиртного раствора бензидина, водный раствор ацетата бензидина, когда получается только $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$. Если работать с избытком раствора бензидина, получают соединение $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{Bzd}$ — темно-синий и избыток бензидина, который осаждается в водной среде. Осадок может не промываться, если в растворе вместе с ионами существуют только соли аммония, а может быть кальцинирован прямо в CuO . Термограммы (рис. 1, 2, 3) показывают, что термоллиз этих соединений является сходным, полученные кривые отличаются от кривой полученной И. Марини и К. Дювалем [4]. Соединение с 1-бензидином устойчиво при 200°C, а соединение с 2Bzd устойчиво при 180°C. При 700°C достигается постоянного веса.

Одновременно с данными критическими исследованиями, авторы настоящей работы получили ряд новых металлических тиоцианатов (Zn , Hg , Ni , Co) с бензидином (соединения 3...6), а также тиоцианаты меди с o,o' — диаминдифенилом и с m,m' — диаминдифенилом, вида $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 1$ основание и $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2$ основания.

Были построены кривые термоллиза для этих 5 новых соединений (рис. 4–7).

Из кривых термоллиза было установлено, что разложение вещества является комплексным. При температурах около 300°C, одновременно с началом горения органического вещества, в первую очередь начинает разлагаться ион SCN^- , образуя металлический сульфид и выделяя $(\text{CN})_2$ вплоть до образования металлической окиси.

ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES À DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (VII)

Thiocyanates métalliques à benzidine

(Résumé)

G. Spacu [1] a donné comme réaction de reconnaissance des ions de cuivre la formation du complexe $\text{CuBzd}(\text{SCN})_2$, précipité floconneux bleu foncé, à sensibilité atteignant 1:500 000. G. Spacu et Const. Gh. Macarovicci [2] ont utilisé la formation de cette combinaison pour le dosage macro- et micro-gravimétrique des ions de cuivre des solutions aqueuses neutres.

I. Marin et C. Duval [3 et 4], étudiant thermogravimétriquement le complexe $\text{CuBzd}(\text{SCN})_2$ proposé par les auteurs [2], montrent qu'il ne contient pas de benzidine et qu'il ne serait que $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, et ils repoussent la méthode de dosage du cuivre par cette voie.

En inversant l'addition des réactifs et par une étude thermogravimétrique du complexe, F. B. Marti et C. B. Goyanes [5] confirment l'existence du composé $\text{CuBzd}(\text{SCN})_2$ communiqué par G. Spacu, ainsi que son utilisation comme méthode de dosage des ions de cuivre (2). C. Duval revient sur son opinion [6] et accepte les observations des auteurs espagnols [5].

Les auteurs de l'étude présente, reprenant la recherche tant par la synthèse que par la thermogravimétrie, montrent que, quel que soit l'ordre d'addition des réactifs, les ions de cuivre sont précipités quantitativement sous forme de complexe avec de la benzidine, qui se transforme par combustion en CuO et peut être pesée. Bien plus, si l'on travaille avec des quantités strictement stoechiométriques, on peut obtenir deux combinaisons complexes: $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$ brun noir et $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{Bzd}$ bleu foncé. On peut opérer aussi avec des solutions aqueuses diluées, en employant, au lieu d'une solution alcoolique de benzidine une solution aqueuse d'acétate de benzidine; on n'obtient alors que $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Bzd}$. Si l'on opère avec une solution alcoolique de benzidine en excès, on obtient $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{Bzd}$ bleu foncé et la benzidine en excès, qui précipite en milieu aqueux. Le précipité ne doit pas être lavé s'il n'existe dans la solution que des sels d'ammonium à côté des ions de cuivre, et il peut être calciné directement en CuO . Les thermogrammes (fig. 1, 2, 3) montrent que la thermolyse de ces complexes est semblable, les courbes obtenues étant différentes de celle obtenue par I. Marin (4). Le composé à benzidine est stable jusqu'à 200°C et le composé à 2 Bzd est stable jusqu'à 180°C . A 700°C on arrive à un poids constant.

Concomitamment à cette étude critique, les auteurs ont obtenu un certain nombre de nouveaux thiocyanates métalliques (Zn, Hg, Ni, Co) avec la benzidine (combinaisons 3...6) ainsi que les thiocyanates de cuivre avec *o,o'*-diaminodiphényle et avec *m,m'*-diaminodiphényle, de la forme $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Base}$ et $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{Bases}$.

Les courbes de thermolyse ont été tracées encore pour cinq de ces nouvelles combinaisons (fig. 4-7).

D'après les courbes de thermolyse on constate que la décomposition de la substance est complexe. A des températures approchant de 300°C , c'est d'abord l'ion SCN^- qui se décompose, avec formation de sulfure métallique et dégagement de $(\text{CN})_2$, concomitant avec le début de combustion de la substance organique, jusqu'à ce qu'il reste à la fin l'oxyde métallique.

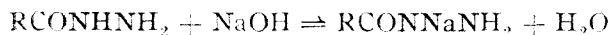
STUDIUL ASUPRA SULFAMIDELOR (XVIII)

Studiul vitezei de hidroliză a o-, m-, p-aminobenzhidrazidelor

de

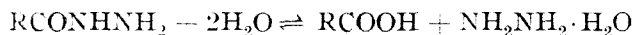
CONST. GHE. MACAROVICI și V. BOTA

Într-o lucrare anterioară [1] s-a efectuat titrarea conductometrică a orto-, meta- și para-aminobenzhidrazidelor, în soluții alcoolice sau acetone, cu NaOH apos. În aceste condiții s-au obținut curbe care atestă înlocuirea atomului de hidrogen imidic cu sodiu, după reacția :



În cazul hidrazidelor arenice, datorită prezenței ciclului benzenic hidrogenul imidic poate fi substituit mai ușor, cu metale alcaline sau cu argint, decât în cazul hidrazidelor acizilor grași. Astfel, obținerea sării de sodiu a hidrazidei acidului benzoic se realizează ușor cu sodiu metallic în alcool absolut sau în xilen [2].

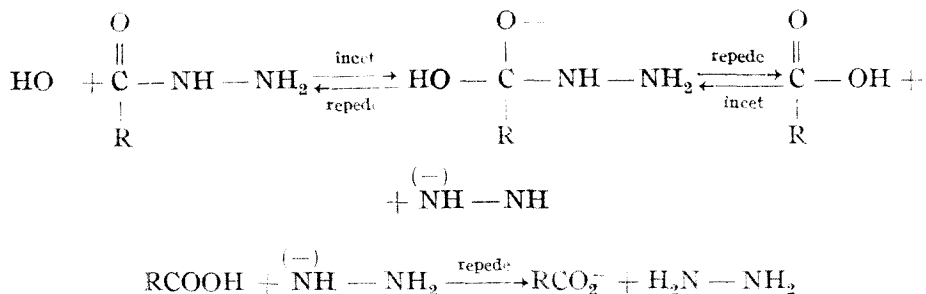
În general, hidrazidele sînt destul de rezistente la hidroliză, totuși hidrazidele acizilor grași se desfac mai ușor decât cele ale acizilor arenici. Hidroliza hidrazidelor poate avea loc atît sub acțiunea soluțiilor de acizi cît și a celor de bază, după schema următoare :



Acizii minerali au acțiune mai puternică decât bazele [2].

În lucrarea de față s-a cercetat hidroliza orto-, meta- și para-aminobenzhidrazidelor sub acțiunea soluțiilor de hidroxid de sodiu, din punct de vedere cinetic. În literatura cercetată nu s-au găsit date cantitative asupra vitezei de hidroliză alcalină a aminobenzhidrazidelor și nici asupra benzenhidrazidei. Pentru a avea termen de comparație s-au determinat și constantele de viteză a hidrolizei benzenhidrazidei și a esterului etilic al acidului para-aminobenzoic. Totodată s-a urmărit și influența poziției funcției aminice față de gruparea hidrazidică asupra vitezei de hidroliză.

Mecanismul de hidroliză alcalină al hidrazidelor sub acțiunea unui reactant nucleofil (OH^-), prin analogie cu hidroliza esterilor și amidelor [3], poate fi reprezentat prin schema :



În principiu, procesul este reversibil dar, practic, este complet deplasat spre dreapta, prin transferul final de protoni, de la acidul carboxilic format la baza prezentă în soluție.

Constanta de viteză a acestei reacții bimoleculare a fost determinată prin măsurători conductometrice. S-a recurs la metoda conductometrică pentru următoarele motive :

În urma reacției de hidroliză rezultă sarea de sodiu a acidului respectiv și hidratul de hidrazină. Determinarea, la un moment dat, a cantităților produșilor de reacție sau a reactanților, este foarte dificilă datorită faptului că hidrazina se comportă asemănător cu hidrazidele. Astfel că metodele volumetrice, utilizând bazicitatea acestor substanțe (titrare cu acizi) sau oxidimetrice (iodometrice, iodatometrice) bazate pe proprietatea lor reductoare, ca și cele potențiometrice, colorimetrice și spectrofotometrice, nu permit evaluarea cantitativă exactă a componentelor aflate concomitent într-un amestec. Nici reacțiile bazate pe transformarea hidrazidelor în alți compuși (azide,azine, baze Schiff) nu au putut fi luate în considerare.

De aceea urmărirea scăderii în timp a conductivității soluției de NaOH datorită înlocuirii ionului mai mobil OH^- cu anionii acizilor *o*-, *m*-, *p*-aminobenzoici și benzoici, s-a considerat că este procedeul cel mai potrivit pentru determinarea constantei de hidroliză a acestor substanțe.

Pentru evaluarea cantitativă a produșilor de reacție prin metoda conductometrică este necesară cunoașterea mobilității ionilor aminobenzoici și a grupării OH^- . De aceea s-a determinat conductivitatea echivalentă la 25°C a sărurilor de sodiu a acizilor menționați. Prin extrapolare la diluție infinită s-au obținut valorile conductivităților echivalente limită. Datele obținute s-au comparat cu cele găsite în literatură.

DENUMIREA CONDUCTIVITĂȚII ECHIVALENTE
A SĂRURILOR DE SODIU ALE ACIZILOR *o*-, *m*-,
p-AMINOBENZOICI ȘI A ACIDULUI BENZOIC.

Sărurile de sodiu au fost preparate în laboratorul nostru din acizii liberi *p.a.* și carbonat acid de sodiu. Din sărurile de sodiu s-au preparat soluții care conțineau 1 echivalent-gram substanță la 32 l soluție. Din acestea,

prin diluări succesive s-a obținut o serie de soluții ce conțineau 1 echivalent-gram la 64, 128, 256, 512, 1024 și 2048 l, pentru toate sărurile de sodiu menționate. Soluțiile s-au preparat cu apă bidistilată, cu conductivitate specifică, la 25°C, de $1,82 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹.

Pentru determinarea conductivității acestor soluții s-a utilizat un aparat electronic cehoslovac, tip „Kondu 4” și un vas de măsurare cu electrozi de platină platinată având capacitatea de 0,5702 cm², așezat într-un termostat tip „Wobser”

Toate măsurătorile s-au efectuat la temperatura de 25°C.

Modul de lucru. În vasul de conductivitate s-a introdus cu ajutorul unei pipete 10 ml din soluția ce conține 1 echivalent-gram substanță la 32 l și, după stabilizarea temperaturii, s-a măsurat conductivitatea soluției. În continuare, s-a scos din celulă 5 ml soluție cu ajutorul unei pipete și s-a introdus 5 ml apă de aceeași temperatură, cu o altă pipetă. S-a realizat astfel concentrația de 1 echivalent-gram la 64 l. Procedând în același mod și utilizând aceleași pipete spălate și uscate s-au realizat succesiv diluările următoare pînă la 1 echivalent-gram la 2048 l soluție.

S-au reprezentat grafic conductivitățile echivalente găsite în funcția de \sqrt{c} și, prin extrapolare, s-a obținut valoarea conductivității echivalente la diluție infinită. Conform legii lui Kohlrausch, conductivitatea echivalentă Λ este dată de formula :

$$\Lambda = \alpha(M_C + M_A)$$

Considerînd că la diluare infinită, electrolitul fiind total disociat, gradul de disociație $\alpha = 1$, deci

$$\Lambda_{\infty} = M_C + M_A$$

în care M_C = mobilitatea cationului, iar M_A = mobilitatea anionului. Cunoscînd mobilitatea cationului Na⁺, se calculează mobilitățile anionilor.

Valorile conductivităților echivalente și mobilitățile anionilor determinate de noi sînt redată în tabelele 1—4, alături de valorile găsite de Ostwald [5], Winkelblech [6], Bredig [7] sau Lundén [8].

Tabelul nr. 1

Conductivitățile echivalente λ și M_A , la 25°C, ale o-aminobenzoatului de sodiu

| Volum l | Λ | | | M_A |
|------------|--------------------|----------------|--------------------|---|
| | Valori determinate | Ostwald [5] | Winkelblech [6] | |
| 64 | 70,2 | 69,9 | 70,5 | Considerînd $M_{Na^+} = 50,11$ (după [4]), s-a găsit pentru $M_{o-NH_2C_6H_4COO^-} = 31,39$ cm ² , ohm ⁻¹ Winkelblech, considerînd $M_{Na^+} = 50,7$, a găsit pentru același anion : $M_A = 32$ [6] și 33,7 [9] |
| 128 | 71,2 | 71,4 | 73,9 | |
| 256 | 73,3 | 73,5 | 75,0 | |
| 512 | 75,5 | 75,3 | 76,7 | |
| 1024 | 77,6 | 76,8 | 78,5 | |
| ∞ | 81,5 | 79,7 | 82,7 | |

Tabelul nr. 2

Conductivitățile echivalente Λ și M_A , la 25°C, ale m-aminobenzoatului de sodiu

| Volum l | Λ | | | M_A |
|------------|--------------------|-------------|-----------------|---|
| | Date experimentale | Ostwald [5] | Winkelblech [6] | |
| 64 | 69,12 | 73,6 | 68,3 | Considerind $M_{Na^+} = 50,11 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ [după 4], s-a găsit $M_A = 28,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ După Winkelblech, $M_A = 31,3$ [9] După Ostwald, $M_A = 31,8$ [5] După Lunden, $M_A = 32$ [8] |
| 128 | 70,13 | 76,1 | 70,9 | |
| 256 | 71,66 | 78,6 | 72,9 | |
| 512 | 73,19 | 79,9 | 74,4 | |
| 1024 | 74,71 | 81,2 | 75,7 | |
| ∞ | 78,2 | 82,5 | 79,3 | |

Tabelul nr. 3

Conductivitățile echivalente Λ și M_A , la 25°C, ale p-aminobenzoatului de sodiu

| Volum l | Λ | | | M_A |
|------------|--------------------|---------------------|------|--|
| | Date experimentale | Winkelblech [5] [6] | | |
| 64 | 69,10 | 73,8 | 69,2 | Considerind $M_{Na^+} = 50,11$ [după 4], s-a găsit $M_A = 28,69 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ După Wienkelblech: $M_A = 30,7$ [5] și $32,1$ [9] |
| 128 | 70,45 | 76,4 | 71,7 | |
| 256 | 71,55 | 78,5 | 73,6 | |
| 512 | 74,90 | 80,2 | 75,2 | |
| 1024 | 75,40 | 82,1 | 77,0 | |
| ∞ | 78,80 | 82,8 | 79,9 | |

Tabelul nr. 4

Conductivitățile echivalente Λ și M_A , la 25°C, ale benzoatului de sodiu

| Volum l | Λ | | | M_A |
|------------|--------------------|-------------|------------|--|
| | Date experimentale | Ostwald [5] | Bredig [7] | |
| 64 | 74,63 | 69,6 | 74,9 | Considerind $M_{Na^+} = 50,11$ [după 4] s-a găsit $M_A = 34,99 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ După Ostwald, $M_A = 29,7$ După [3], $M_A = 32,3$ |
| 128 | 77,64 | 71,9 | 77,3 | |
| 256 | 78,61 | 73,9 | 79,1 | |
| 512 | 81,39 | 75,8 | 80,6 | |
| 1024 | 82,46 | 78,1 | 82,1 | |
| ∞ | 85,00 | 80,4 | — | |

Valorile lui M_A calculate din relația lui Kohlrausch suferă modificări în funcție de valoarea atribuită mobilității Na^+ , la 25°C. În literatură se găsesc diferite date: $M_{Na^+} = 50,11$ [4]; $50,7$ [9]; $51,2$ [10]; $50,5$ [11].

În lucrarea de față s-a utilizat prima valoare, după [4]. Valorile găsite de noi pentru mobilitățile anionilor $o\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}^-$, $m\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}^-$, $p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}^-$ și $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO}^-$ s-au folosit pentru studiul cineticii hidrolizei o -, m -, p -aminobenzenhidrazidelor, a benzenhidrazidei și a esterului etilic al acidului p -aminobenzoic.

Determinarea constantei de hidroliză. Orto-, meta- și para-aminobenzhidrazidele și benzenhidrazida au fost preparate după datele existente în literatură [12, 13, 14, 15], iar para-aminobenzoatul de etil a fost procurat din comerț. Din substanțele de studiat s-au preparat soluții apoase m/30. S-a ales această concentrație din cauza micii solubilități a para-aminobenzhidrazidei. Soluția m/30 de NaOH, lipsită de carbonați, s-a preparat după Sörensen și s-a stabilit $F = 1,000$ prin titrare cu acid oxalic p.a., în prezență de fenoltaleină. Pentru determinarea conductivității soluțiilor s-a folosit același aparat, indicat mai sus.

Modul de lucru. Se introduce în vasul de conductibilitate, cu ajutorul unei pipete, 5 ml soluție m/30 NaOH și se ține în termostat pînă la stabilirea temperaturii. Cu o pipetă cu scurgere rapidă, se introduce în vas 5 ml soluție de cercetat m/30, de aceeași temperatură. Cu ajutorul unui cronometru se marchează exact momentul în care pipeta se golește complet și se determină scăderea conductivității soluției la diferite intervale de timp. S-a lucrat identic pentru toate substanțele cercetate.

Conductivitatea amestecului de reacție la *timpul zero*, s-a considerat egală cu conductivitatea unei soluții m/60 NaOH (5 ml NaOH m/30 + 5 ml apă distilată), determinată separat.

În cazul para-aminobenzoatului de etil, datorită micii solubilități în apă a acestuia, s-a lucrat cu soluții m/150. La amestecare de volume egale de soluții m/150 NaOH și m/150 ester, concentrațiile inițiale devin m/300.

DISCUTAREA REZULTATELOR.

Pentru a se putea calcula constanta de viteză a hidrolizei alcaline a hidrazidelor, s-a presupus că reacția este bimoleculară și de ordinul II, așa cum a arătat E. E. Reid [16] în cazul amidelor. Viteza de hidroliză conform reacției :



este proporțională cu concentrația celor două specii moleculare. Deoarece s-a lucrat cu reactanți a căror concentrații inițiale au fost egale, ecuația cinetică care permite calcularea lui K_2 , este :

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

unde : K_2 = constanta de viteză a reacției bimoleculare cu mase echivalente ;

t = timpul exprimat în minute ;

a = concentrația inițială a hidrazidei exprimată în moli/l ;

x = cantitatea de hidrazidă hidrolizată la momentul t , exprimată în moli/l ;

$a-x$ = concentrația hidrazidei nehidrolizate la momentul t , exprimată în moli/l.

Examined the curves obtained by representing conductivity as a function of time (fig. 1), a remarkable decrease in conductivity is observed immediately after the mixing of the reactants. The decrease in conductivity continues to occur much more slowly. For example, in the case of p-aminobenzohydrazide, at $t = 30'$ after the mixing of the solutions, the specific conductivity decreased by $0,0007705 \text{ ohm}^{-1}$.

In the following 210 minutes, the specific conductivity decreases only by another $0,000066 \text{ ohm}^{-1}$, that is, approximately 11 times less in the first 30 minutes. The same phenomenon is observed and in the case of the other hydrazides studied.

This behavior is due to the fact that, after the mixing of the solutions, the hydrazides with NaOH undergo two processes:

1. Under the action of NaOH, the retrograde hydrolysis of the amine and hydrazide groups, which in water are partially hydrolyzed, as shown by conductometric titrations in an alcohol-aqueous medium [1] and potentiometric determinations [17]. The retrograde hydrolysis is also followed by the scheme:

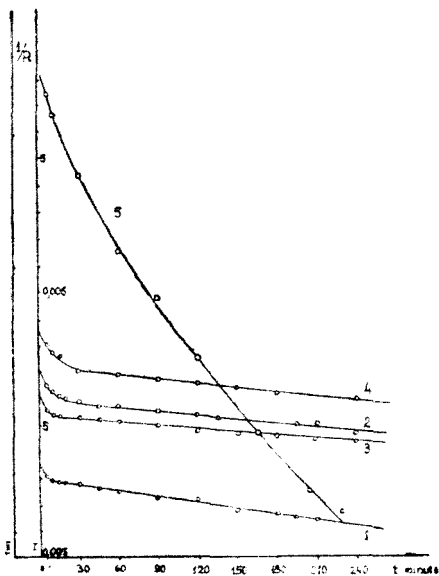


Fig. 1. Curbele conductivităților în funcție de timp la hidroliza alcalină ale hidrazidelor la 25°C : 1 — benzohidrazida; 2 — orto-aminobenzhidrazida; 3 — meta-aminobenzhidrazida; 4 — para-aminobenzhidrazida; 5 — para-aminobenzoatul de etil.



The decrease in conductivity of the solution occurs as a result of the disappearance of the OH^- ions consumed in this reaction of the second order, which proceeds with great speed.

The calculation of K_2 for this process was made using the equation:

$$K_2 = \frac{l}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{l}{t} \cdot \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{(\lambda_0 - \lambda_\infty)[(\lambda_0 - \lambda_\infty) - (\lambda_0 - \lambda_t)]}$$

unde: λ_0 = conductivitatea specifică la începutul reacției,
 λ_t = conductivitatea specifică la timpul t ,
 λ_∞ = conductivitatea specifică la sfârșitul reacției.

The constants calculated for $t = 5', 10'$ and $15'$ are very large, but they represent only the first process. It is very probable that the retrograde hydrolysis of the amine and hydrazide groups occurs with a great speed, much greater than the constants calculated (tables 5—8). It is assumed that, after a maximum of 30 minutes, the reaction of retrograde hydrolysis

lizei bazice este terminată și valoarea conductivității specifice la 30 minute s-a luat drept conductivitate finală a primei reacții.

Valoarea cea mai mare a constantei $K_2 = 1,34 \cdot 10^4$ corespunde *m*-aminobenzenhidrazidei, cea mai bazică dintre hidrazidele studiate [18].

CONSTANTELE DE VITEZĂ K_2 LA 25°C.

Tabloul nr. 5

o-aminobenzenhidrazida m/60 și NaOH m/60

| <i>t</i> minute | λ_0 cm ⁻¹ ohm ⁻¹ | λ_∞ cm ⁻¹ ohm ⁻¹ | λ_t cm ⁻¹ ohm ⁻¹ | K_2 |
|-----------------|--|---|--|-------|
| 5 | 0 0037975 | 0,003189 | 0 003222 | 5732 |
| 10 | 0 0037975 | 0,003189 | 0,003209 | 4836 |
| 15 | 0,0037975 | 0,003189 | 0,003199 | 6557 |

in medie $K_2 = 5708 (5,7 \cdot 10^3)$

Tabloul nr. 6

m-aminobenzenhidrazida m/60 și NaOH m/60

| <i>t</i> minute | λ_0 | λ_∞ | λ_t | K_2 |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|-------|
| 5 | 0,0037975 | 0,003152 | 0,003167 | 13020 |
| 10 | 0,0037975 | 0,003152 | 0,003159 | 14130 |
| 15 | 0,0037975 | 0,003152 | 0,003157 | 13233 |

in medie $K_2 = 1,34 \cdot 10^4$

Tabloul nr. 7

p-aminobenzenhidrazida m/60 și NaOH m/60

| <i>t</i> minute | λ_0 | λ_∞ | λ_t | K_2 |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|-------|
| 5 | 0,0037975 | 0,003027 | 0,003079 | 3586 |
| 10 | 0,0037975 | 0,003027 | 0,003065 | 2501 |
| 15 | 0,0037975 | 0,003027 | 0,003057 | 2135 |

in medie $K_2 = 2,74 \cdot 10^3$

Tabloul nr. 8

benzenhidrazida m/60 și NaOH m/60

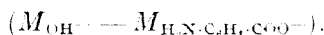
| <i>t</i> minute | λ_0 | λ_∞ | λ_t | K_2 |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|-------|
| 5 | 0,0037975 | 0,003009 | 0,003033 | 8080 |
| 10 | 0,0037975 | 0,003009 | 0,003020 | 8964 |
| 15 | 0,0037975 | 0 003009 | 0,003017 | 8246 |

in medie $K_2 = 8,43 \cdot 10^3$

2. În al doilea proces care are loc, hidroliza hidrazidelor este caracterizată printr-o viteză de reacție, comparativ foarte mică. Pentru a se putea calcula valoarea constantei K_2 a acestei reacții, s-a considerat conductivitatea la $t = 30'$, drept conductivitate inițială. Pentru calcularea cantității x , transformată la timpul t , s-a utilizat relația :

$$x = \frac{1000(\lambda_0 - \lambda_t)}{\Delta_M}$$

unde : λ_0 = conductivitatea specifică la începutul reacției
 λ_t = conductivitatea specifică la timpul t
 Δ_M = diferența mobilităților dintre cei doi ioni,



S-a considerat $M_{OH^-} = 198$ [după 4] și valorile mobilităților anionilor găsite experimental (tabelele 1—6), la 25°C.

Valorile lui x , exprimate în moli/l se introduc în ecuația în care a este cantitatea de hidrazidă luată în lucru, exprimată în mol/l.

$$K_2 = \frac{t}{t - a} \cdot \frac{x}{a(a - x)}$$

În tablele 9—13 sînt redată rezultatele experimentale și valorile lui K_2 .

Tabelul nr. 9

o-aminobenzenhidrazida m,60

$$t' = 25 \text{ C}, \quad \lambda_0 = 0,003189, \quad \Delta_M = 166,61$$

| t minute | λ_t | a | x | $a - x$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|------------|----------|----------|
| 30 | 0,003177 | 0,0167 | 0,00007202 | 0,016628 | 0,008646 |
| 60 | 0,003168 | 0,0167 | 0,0001260 | 0,016574 | 0,007590 |
| 90 | 0,003158 | 0,0167 | 0,0001861 | 0,016514 | 0,007499 |
| 165 | 0,003140 | 0,0167 | 0,0002941 | 0,016406 | 0,006506 |
| 180 | 0,003136 | 0,0167 | 0,0003181 | 0,016382 | 0,006462 |
| 210 | 0,003116 | 0,0167 | 0,0004381 | 0,016262 | 0,007702 |

în medie $K_2 = 7,40 \cdot 10^{-3}$

Tabelul nr. 10

m-aminobenzenhidrazida m,60

$$t' = 25^\circ\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,003152, \quad \Delta_M = 169,91$$

| t minute | λ_t | a | x | $a - x$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|------------|----------|----------|
| 30 | 0,003143 | 0,0167 | 0,00005295 | 0,016647 | 0,006341 |
| 60 | 0,003136 | " | 0,00009414 | 0,016606 | 0,005657 |
| 90 | 0,003125 | " | 0,0001589 | 0,016540 | 0,006392 |
| 150 | 0,003114 | " | 0,0002237 | 0,016476 | 0,005420 |
| 180 | 0,003105 | " | 0,0002766 | 0,016424 | 0,005603 |
| 210 | 0,003102 | " | 0,0002943 | 0,016410 | 0,005113 |

în medie $K_2 = 5,75 \cdot 10^{-3}$

Tabelul nr. 11

p-aminobenzhidrazida m/60

$$t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,003027, \quad \Delta_M = 169,31$$

| <i>t</i> minute | λ_t | <i>a</i> | <i>x</i> | <i>a - x</i> | K_2 |
|-----------------|-------------|----------|------------|--------------|----------|
| 30 | 0,0030179 | 0,0167 | 0,00005315 | 0,016647 | 0,006372 |
| 60 | 0,003009 | „ | 0,0001063 | 0,01659 | 0,006395 |
| 90 | 0,003000 | „ | 0,0001595 | 0,01654 | 0,006415 |
| 150 | 0,002974 | „ | 0,0003130 | 0,016387 | 0,007628 |
| 210 | 0,002961 | „ | 0,0003897 | 0,01631 | 0,006814 |
| 420 | 0,002925 | „ | 0,0006024 | 0,01609 | 0,005339 |

în medie $K_2 = 6,49 \cdot 10^{-3}$

Tabelul nr. 12

Benzenhidrazida m/60

$$t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,003009, \quad \Delta_M = 163,11$$

| <i>t</i> minute | λ_t | <i>a</i> | <i>x</i> | <i>a - x</i> | K_2 |
|-----------------|-------------|----------|------------|--------------|---------|
| 30 | 0,002993 | 0,0167 | 0,00009810 | 0,01660 | 0,01180 |
| 60 | 0,002979 | „ | 0,0001839 | 0,01651 | 0,01111 |
| 90 | 0,002964 | „ | 0,0002758 | 0,01642 | 0,01118 |
| 120 | 0,002952 | „ | 0,0003494 | 0,01635 | 0,01067 |
| 150 | 0,002942 | „ | 0,0004103 | 0,01629 | 0,01007 |
| 180 | 0,002934 | „ | 0,0004598 | 0,01624 | 0,00942 |
| 210 | 0,002909 | „ | 0,0006131 | 0,01609 | 0,01086 |

în medie $K_2 = 1,07 \cdot 10^{-2}$

Tabelul nr. 13

p-aminobenzoat de etil m:300

$$t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,0005953, \quad \Delta_M = 169,31$$

| <i>t</i> minute | λ_t | <i>a</i> | <i>x</i> | <i>a - x</i> | K_2 |
|-----------------|-------------|----------|-----------|--------------|--------|
| 30 | 0,0005793 | 0,00333 | 0,0000945 | 0,003235 | 0,2924 |
| 60 | 0,0005656 | „ | 0,0001754 | 0,003154 | 0,2783 |
| 90 | 0,0005531 | „ | 0,0002492 | 0,003081 | 0,2700 |
| 150 | 0,0005343 | „ | 0,0003602 | 0,002970 | 0,2429 |
| 180 | 0,0005257 | „ | 0,0004111 | 0,002921 | 0,2348 |
| 220 | 0,0005184 | „ | 0,0004541 | 0,002876 | 0,2156 |

în medie $K_2 = 2,56 \cdot 10^{-1}$

La calcularea conductivității specifice s-a neglijat conductivitatea hidrazinei care rezultă în urma hidrolizei. Reacția decurgînd încet, cantitățile mici de hidrazină care se formează nu influențează sensibil conductivitatea avînd în vedere că și constanta de ionizare a hidrazinei este foarte mică, adică $8,5 \cdot 10^{-7}$ [19].

DENUMIREA ENERGIEI DE ACTIVARE.

Pentru a calcula energia de activare a reacțiilor de hidroliză a hidrazidelor studiate, este necesar să se determine constanta de viteză și la altă temperatură. În acest scop, utilizând aceeași aparatură și metodică de lucru, s-au determinat, mai întâi, conductibilitățile echivalente la 50°C a o-, m-, p-aminobenzoatului de sodiu și a benzoatului de sodiu (tabelul XIV).

Conductivitățile echivalente Λ la 50°C

Tabelul nr. 14

| V litri | Λ o-amino-benzoat de sodiu $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ | Λ m-amino-benzoat de sodiu $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ | Λ p-amino benzoat de sodiu $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ | Λ benzoat de sodiu $\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1}$ |
|----------|---|---|---|---|
| 64 | 106,5 | 108,8 | 110,7 | 111,4 |
| 128 | 114,9 | 110,8 | 111,8 | 118,9 |
| 256 | 118,7 | 113,6 | 115,0 | 119,7 |
| 512 | 119,3 | 117,7 | 118,7 | 124,9 |
| 1024 | 125,6 | 121,0 | 122,9 | 130,7 |
| ∞ | 133,6 | 128,0 | 130,0 | 140,0 |

Cunoscând mobilitatea cationului la 50°C, $M_{\text{Na}^+} = 82$ [după 4], s-au calculat mobilitățile anionilor :

$$M_{o\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-} = 51$$

$$M_{m\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-} = 46$$

$$M_{p\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-} = 48$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-} = 58$$

Folosind aceste date s-a studiat cinetica reacției la 50°C. Considerînd că prima reacție de retrogradare bazică este terminată la 20 minute după

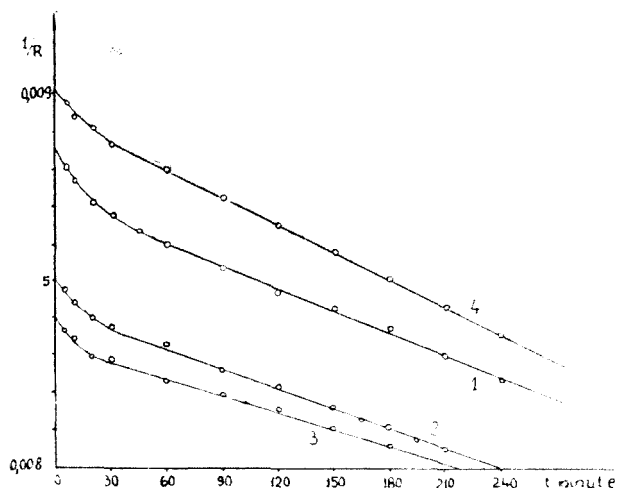


Fig. 2. Curbele conductivităților în funcție de timp la hidroliza alcalină ale hidrazidelor la 50°C: 1 — benzenhidrazida; 2 — orto-aminobenzenhidrazida; 3 — meta-amino benzenhidrazida; 4 — para-aminobenzenhidrazida.

amestecarea reacțiilor, valoarea conductivității la acest timp se ia drept conductivitatea inițială pentru calcularea constantei K_2 a celui de-al doilea proces, adică hidroliza hidrazidelor sub acțiunea NaOH.

Curbele obținute prin reprezentarea conductivității la 50°C, în funcție de timp (fig. 2), au aproximativ aceeași înfățișare: o scădere bruscă a conductivității, imediat după amestecarea reactanților, urmată de o scădere mai lentă, dar cu pantă mai accentuată decât la 25°C.

Cum era de așteptat, procesul de hidroliză al hidrazidelor este mai rapid la 50°C, decât la 25°C.

Cunoscînd că la 50°C, $M_{OH^-} = 284$ [după 4] și folosind valorile mobilităților anionilor găsite experimental la această temperatură, s-au calculat constantele de hidroliză care sînt redată în tabelele 15—18.

Tabelul nr. 15

o-aminobenzenhidrazida m/60

 $t^\circ = 50^\circ\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,004791, \quad \Delta_M = 233.$

| t minute | λ_t | a | x | $x - a$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|-----------|---------|---------|
| 40 | 0,004750 | 0,0167 | 0,0001759 | 0,01652 | 0,01594 |
| 55 | 0,004735 | .. | 0,0002404 | 0,01646 | 0,01589 |
| 85 | 0,004701 | .. | 0,0003863 | 0,01631 | 0,01668 |
| 100 | 0,004689 | .. | 0,0004378 | 0,01626 | 0,01612 |
| 130 | 0,004659 | .. | 0,0005665 | 0,01613 | 0,01618 |
| 160 | 0,004636 | .. | 0,0006652 | 0,01604 | 0,01552 |
| 190 | 0,004598 | .. | 0,0008283 | 0,01587 | 0,01645 |
| 220 | 0,004561 | .. | 0,0009870 | 0,01571 | 0,01710 |

în medie $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$

Tabelul nr. 16

m-aminobenzenhidrazida m/60

 $t^\circ = 50^\circ\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,004732, \quad \Delta_M = 238$

| t minute | λ_t | a | x | $a - x$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|-----------|---------|---------|
| 40 | 0,004693 | 0,0167 | 0,0001639 | 0,01653 | 0,01482 |
| 70 | 0,004674 | .. | 0,0002437 | 0,01645 | 0,01268 |
| 100 | 0,004642 | .. | 0,0003782 | 0,01632 | 0,01388 |
| 130 | 0,004617 | .. | 0,0004832 | 0,01621 | 0,01373 |
| 160 | 0,004598 | .. | 0,0005630 | 0,01614 | 0,01302 |
| 190 | 0,004562 | .. | 0,0007140 | 0,01599 | 0,01408 |
| 220 | 0,004551 | .. | 0,0007605 | 0,01594 | 0,01299 |

în medie $K_2 = 1,36 \cdot 10^{-2}$

Tabelul nr. 17

p-aminobenzenhidrazida m/60

 $t^\circ = 50^\circ\text{C}, \quad \lambda_0 = 0,00591, \quad \Delta_M = 236$

| t minute | λ_t | a | x | $a - x$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|-----------|---------|---------|
| 40 | 0,005046 | 0,0167 | 0,0001906 | 0,01651 | 0,01729 |
| 70 | 0,005001 | .. | 0,0003814 | 0,01632 | 0,01999 |
| 130 | 0,004980 | .. | 0,0004703 | 0,01623 | 0,01336 |
| 180 | 0,004957 | .. | 0,0005678 | 0,01613 | 0,01171 |
| 310 | 0,004853 | .. | 0,0001009 | 0,01569 | 0,01242 |

în medie $K_2 = 1,49 \cdot 10^{-2}$

Tabelul nr. 18

benzenhidrazida m/60
 $t = 50^\circ\text{C}$, $\lambda_0 = 0,004396$ $\Delta_M = 226$

| t minute | λ_t | a | x | $a - x$ | K_2 |
|------------|-------------|--------|-----------|----------|---------|
| 40 | 0,004338 | 0,0167 | 0,0002566 | 0,01644 | 0,02336 |
| 70 | 0,004304 | .. | 0,0004071 | 0,01629 | 0,02137 |
| 100 | 0,004262 | .. | 0,0005929 | 0,016107 | 0,02205 |
| 130 | 0,004239 | .. | 0,0006947 | 0,01600 | 0,02000 |
| 160 | 0,004208 | .. | 0,0008319 | 0,01587 | 0,01962 |
| 190 | 0,004178 | .. | 0,0009646 | 0,01574 | 0,01936 |
| 220 | 0,004132 | .. | 0,0011680 | 0,01553 | 0,02047 |

în medie $K_2 = 2,08 \cdot 10^{-2}$

Pe baza acestor date s-au calculat energiile de activare folosind relația lui Arrhenius [22]

$$E = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

în care K_1 și K_2 sînt constante de viteză la 25°C ($T_1 = 298,16$) și respectiv la 50°C ($T_2 = 323,16$).

În tabelul 19 sînt înscrise constantele de viteză la cele două temperaturi și energiile de activare.

Tabelul nr. 19

Constantele de hidroliză și energiile de activare

| Hidrazida | K_{25} | K_{50} | $\frac{W}{K\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | E |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---|------|
| Benzenhidrazida | $1,07 \cdot 10^{-2}$ | $2,09 \cdot 10^{-2}$ | 5,125 | 4,10 |
| o-Aminobenzen-hidrazida | $7,40 \cdot 10^{-3}$ | $1,62 \cdot 10^{-2}$ | 6,015 | 5,23 |
| m-Aminobenzen-hidrazida | $5,75 \cdot 10^{-3}$ | $1,36 \cdot 10^{-2}$ | 6,589 | 5,94 |
| p-Aminobenzen-hidrazida | $6,48 \cdot 10^{-3}$ | $1,49 \cdot 10^{-2}$ | 6,392 | 5,74 |

Dacă se compară constantele de viteză a reacției de hidroliză a substanțelor studiate (tabelul 19), se constată că, la 25°C , pentru amino-hidrazide procesul este cel mai lent, valoarea constantelor fiind de ordinul 10^{-3} , de aproximativ 40 ori mai lent decît în cazul para-aminobenzoatului de etil, a căror constantă este de ordinul 10^{-1} . Benzenhidrazida se află la mijloc. La 50°C , conductivitatea specifică scade numai de aproximativ 3 ori mai încet după 220 minute, decît în primele 20 minute.

Faptul că benzenhidrazidele sînt rezistente la hidroliză s-a dovedit și prin cercetarea spectrului de absorbție în UV, astfel : o soluție obținută prin dizolvarea a 0,1 g benzenhidrazidă în 20 ml NaOH m/10, păstrată 4 zile apoi încălzită pe baie de apă timp de 24 ore, refrigerent cu reflux, prezintă încă spectrul caracteristic în UV al hidrazidei, ceea ce arată că nici în aceste condiții hidroliza nu s-a terminat.

În ceea ce privește efectele substituenților la hidroliza alcalină, în literatura cercetată nu se găsesc date aplicate la hidrazide. În cazul hidrolizei alcaline în apă a benzamidelor substituite, Reid [16] a constatat că substituenții electron-atractivi în poziția meta și para accelerează hidroliza, iar cei electron-labilizanți o încetinesc. În aceleași condiții substituenții orto încetinesc hidroliza, independent de polaritatea lor, în concordanță cu un presupus efect steric.

Gruparea $-\text{NH}_2$, posedînd o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot legat direct la ciclul benzenic, se conjugă cu acesta printr-un efect +E, provocînd o mărire selectivă a densității de electroni în pozițiile orto și para. Acest efect este mult mai puternic cînd se găsește sub formă de bază liberă [20]. Datorită acestui efect are loc o creștere a densității electronice la atomul de carbon carboxilic. În această reacție cu mecanism bimolecular, reactantul nucleofil OH^- va avea o afinitate cu atît mai mare pentru carbonul grupei carboxilice cu cît aceasta este mai săracă în electroni. Aici însă trebuie să se țină seama și de influența atomului de azot cu electroni neparticipanți din restul hidrazinic.

Creșterea densității electronice la carbonul carboxilic are deci, ca urmare, o micșorare a vitezei de hidroliză, după cum s-a constatat la hidroliza alcalină a unor amide de către E. Angelescu și colaboratorii [20].

În lucrarea de față, prin determinarea constantei relative de hidroliză alcalină la 25°C s-a pus în evidență o micșorare accentuată a hidrolizei aminobenzenhidrazidelor față de benzenhidrazidă sau față de esterul etilic al acidului para-aminobenzoic. La 50°C , această diferență de viteză este mult micșorată pentru aminobenzenhidrazidele izomere, față de benzhidrazidă. Comparînd energiile de activare, se constată că ele cresc puțin pentru aminobenzenhidrazide față de benzenhidrazida fără substituenți. În același timp nu s-a putut evidenția însă o deosebire sensibilă în ceea ce privește poziția grupării aminice față de gruparea hidrazidică și nici influența sterică a poziției orto, constantele de viteză ale celor trei aminobenzenhidrazide deosebindu-se puțin între ele (tabelul 19).

Hidroliza în mediu acid a hidrazidelor ar trebui să aibă loc mai repede decît în mediu bazic [2]. În cazul aminobenzenhidrazidelor, acțiunea acceleratoare a acidului asupra vitezei de hidroliză trebuie să fie și mai mare datorită faptului că grupele $-\text{NH}_2$, în acest caz, se transformă în grupe *oniu* polarizate care exercită un efect inductiv ($-\text{J}$) atrăgător de electroni, producînd, pe de o parte, o scădere generală a densității de electroni în ciclul benzenic și, pe de altă parte, o scădere a densității de electroni în pozițiile *orto-para*, ce are ca urmare o creștere a vitezei de hidroliză. Urmărirea cinetică a hidrolizei în mediu acid a acestor aminobenzenhidrazide este însă și mai complicată decît în mediu bazic. În plus, în aceste condiții, se suprapun și reacții de oxido-reducere, deoarece în mediu acid ele se oxidează mult mai repede.

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici și V. Bota, „Studii și cercetări de chimie”, **IX** [1958], pag. 137.
2. Th. Curtius, „J. pr. Chemie”, **50**, pag. 275.
3. C. K. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry*, Ithaca-New York, 1953, pag. 785.
4. *Technique of Organic Chemistry. Physical Methods of Organic Chemistry*. Interscience Publishers Inc., New York, 1949, vol. I, partea II, pag. 1680.
5. Ostwald, „Z. f. physik. Chemie”, **1888**, pag. 845; **1889** pag. 261; **1894**, pag. 219.
6. K. Winkelblech, „Z. f. physik. Chem.” 1901, **36**, pag. 558 și 563.
7. Bredig, „Z. f. physik. Chem.”, **13** [1894], pag. 191.
8. Lunden, „Z. f. physik. Chem.”, **54** [1905], pag. 584.
9. Ostwald-Drücker, *Handbuch der allgemeinen Chemie*, Leipzig, 1924, Teil II, pag. 38.
10. Landolt-Börstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, II, pag. 1087.
11. *Manualul chimistului*, Ed. tehnică, București, 1952, vol. I, p. 1122.
12. Curtius, Melsbach, „J. pr. Chem.” [2] **41**, pag. 543.
13. Struve, Radenhausen, „J. pr. Chem.” [2] **52**, pag. 241.
14. Curtius, „J. pr. Chem.”, [2] **95**, pag. 336.
15. I. Tănăsescu, *Manual de lucrări practice de chimie organică*, Edit. Tehnică, București, 1947, partea I-a, pag. 125.
16. E. E. Reid, „Am. Chem. J.” **21** [1899], pag. 284.
17. Velemir D. Canic, *Die Naturwissenschaften*, **46** [1959] pag. 575.
18. C. Nenițescu, *Tratat elementar de chimie organică*. Ed. tehnică, București, Ed. IV-a, 1958, pag. 36.
19. L. F. Andrieth. Betty Ackerson Ogg., *Himia hidrazina*, Traducere din limba engleză, Moscova, 1954, pag. 98.
20. E. Angelescu, G. Vasiliu și D. Zăvoianu, „Studii cercetări chimie”, Acad R.P.R. **IX** [1961], pag. 485.
21. Johnston, „J. Amer. chem. Soc.” **31** [1909], pag. 1015.
22. Alieja Dorabialska și colab., *Lucrări practice de chimie fizică*, trad. din 1. polonă, Ed. tehnică, București, 1959, p. 261.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАМИДОВ (XVIII)

Изучение скорости гидролиза о-, м-, п-аминобензгидразидов

(Резюме)

Авторы исследуют, с кинетической точки зрения, гидролиз орто, мета и пара-аминобензгидразидов под действием растворов NaOH, определяя постоянные скорости активирования. Для сравнения производились те же самые определения для бензгидразида и этилового эфира парааминобензойной кислоты. Одновременно исследовалось влияние положения аминной функции по отношению к гидразидной группировке на скорость гидролиза.

Механизм щелочного гидролиза гидразидов аналогичен гидролизу эфиров и амидов [3], здесь имеет место бимолекулярная реакция (II-го порядка). Константы скоростей этих реакций были определены кондуктометрически. Определения проводились при температуре 25°C и 50°C. Авторы определили предварительно подвижности анионов о-, м-, п-аминобензойных и бензойных.

Кривые, представляющие проводимости в зависимости от времени, показывают резкое снижение проводимостей, сразу же после смешения реагентов (до 30'), затем, это снижение идет более медленно (рис. 1 и 2).

Очень возможно, что это явление обуславливается тем фактом, что при смешении водных растворов амингидразидов с водным NaOH, имеют место два процесса: I. уменьшение гидролиза аминной и гидразидной функций [1 и 17]; II. собственно гидролиз гидразидов, идущий со скоростью сравнительно очень малой.

По этой причине, для вычисления значения постоянной скорости K_2 , рассматривалась проводимость при $t = 30'$ (25°C) и при $t = 20'$ (50°C), как начальная проводимость, перед началом собственно гидролиза гидразидов.

Посредством определения относительных постоянных щелочного гидролиза при 25°C , выявилось резкое уменьшение гидролиза аминобензгидразидов по отношению к бензгидразиду или к этиловому эфиру парааминобензойной кислоты. При 50°C , эта разность в скорости намного уменьшается для аминобензгидразида по отношению к бензгидразиду без заместителей (Таблица XIX). Одновременно, нельзя выявить резкой разницы относительно влияния положения аминовой группировки по отношению к гидразидной группировке, а также пространственного влияния положения орто-. Постоянные скоростей трёх изомеров аминобензгидразидов очень мало отличаются друг от друга. При сравнении энергии активации было установлено, что они немного повышаются для аминобензгидразида, по отношению к незамещённому бензгидразиду.

ETUDE DES SULFAMIDES (XVIII)

Etude de la vitesse d'hydrolyse des o-, m-, p-aminobenzènhydrazides

(Résumé)

Les auteurs étudient au point de vue cinétique l'hydrolyse des ortho-, méta- et para-aminobenzènhydrazides sous l'action des solutions de NaOH et déterminent les constantes de vitesse et les énergies d'activation. Pour la comparaison, ils ont effectué les mêmes déterminations pour le benzènhydrazide et l'ester éthylique de l'acide para-aminobenzoïque. Ils ont observé en même temps l'influence de la position de la fonction aminique par rapport au groupement hydrazidique sur la vitesse d'hydrolyse.

Le mécanisme d'hydrolyse alcaline des hydrazides est analogue à celui de l'hydrolyse des esters et des amides [3], donnant lieu à une réaction bimoléculaire (d'ordre II). Les constantes de vitesse de ces réactions ont été déterminées à l'aide de mesures conductométriques. Les déterminations ont été effectuées à 25°C et à 50°C . Les auteurs ont déterminé au préalable les mobilités des anions o-, m- et p-aminobenzoïques et benzoïques.

Les courbes représentant les conductivités en fonction du temps marquent une diminution accentuée des conductivités aussitôt après le mélange des substances en réaction (jusqu'à $30'$); la diminution se poursuit ensuite beaucoup plus lentement (fig. 1 et 2).

Ce comportement est dû très probablement au fait que, lors du mélange des solutions aqueuses d'aminohydrazides avec NaOH aqueux, deux processus ont lieu: I. la régression de l'hydrolyse de la fonction aminique et hydrazidique [1 et 17]; II. l'hydrolyse proprement dite des hydrazides, qui se produit avec une vitesse de réaction comparativement très faible.

Pour cette raison, on a calculé la valeur de la constante de vitesse K_2 en considérant les conductivités à $t = 30'$ (25°C) et à $t = 20'$ (50°C) comme conductivités initiales, avant de commencer l'hydrolyse proprement dite des hydrazides.

La détermination des constantes relatives d'hydrolyse alcaline à 25°C a mis en évidence une diminution accentuée de l'hydrolyse des aminobenzènhydrazides par rapport à la benzènhydrazide, ou de l'ester éthylique de l'acide para-aminobenzoïque. A 50°C , cette différence de vitesse est très diminuée pour les aminobenzènhydrazides par rapport à la benzènhydrazide sans substituants (tableau XIX). En même temps, il est impossible de mettre en évidence une différence sensible concernant l'influence de la position ortho. Les constantes de vitesse des trois aminobenzènhydrazides isomères sont peu différentes entre elles. En comparant les énergies d'activation, on constate qu'elles augmentent peu pour les aminobenzènhydrazides par rapport à la benzènhydrazide non substituée.



PRODUSUL, APARENT (CONDITIONAL) DE SOLUBILITATE

de

CANDIN LITEANU și ION CRIȘAN

Problema solubilizării precipitatelor prezintă o importanță deosebită în analiza chimică atât la determinările gravimetrice și la separarea unor componenți din soluție, cât și în determinările moderne complexonometrice ale cationilor și anionilor.

Întrucît în literatura de specialitate nu există o teorie generală a solubilizării precipitatelor, redăm mai jos o contribuție la dezvoltarea unei astfel de teorii.

Pentru a afla condițiile de solubilizare ale unui precipitat este necesar să se calculeze două momente limită :

- a) începutul solubilizării și
- b) sfîrșitul solubilizării.

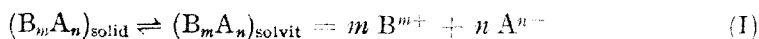
Deoarece solubilizarea precipitatelor se poate face prin cîteva mecanisme principale :

- acțiunea ionilor de H^+ ,
- formarea de combinații complexe,
- acțiunea ionilor OH^- , S^{2-} , etc.,
- reacții redox,

este necesar să se calculeze cele două momente pentru cazul fiecărui mecanism în parte. În cele ce urmează ne vom limita numai la primele două mecanisme, întrucît în determinările complexonometrice acestea sînt mai folosite la ora actuală

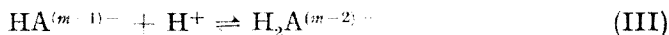
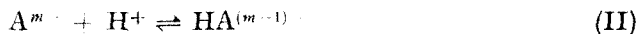
I. Solubilizarea prin acțiunea ionilor de H^+ .

Să considerăm soluția saturată a precipitatului $B_m A_n$. În această soluție avem echilibrele :

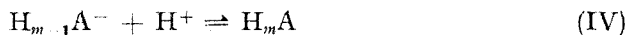


Aici A^{n-} este anionul unui acid slab $H_m A$.

În prezența ionilor H^+ se pot forma toate speciile de anioni protonici ce derivă de la acidul slab $H_m A$, inclusiv moleculele $H_m A$, conform reacțiilor :



.....



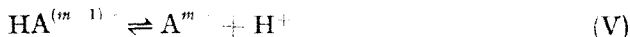
Evident, la concentrații crescute în ioni H^+ aceste echilibre se vor deplasa din ce în ce mai mult spre dreapta și drept consecință se vor fixa tot mai mulți anioni A^{m-} sub formă de molecule de acid slab disocinat, fapt ce provoacă, la o anumită concentrație în ioni de H^+ , solvirea întregului precipitat.

Din aceste considerente rezultă că se poate pune problema calculării $[H^+]$ la începutul solubilizării (adică pH-ul de sfârșit de precipitare) și $[H^+]$ la sfârșit de solubilizare (adică pH-ul de început de precipitare).

Să considerăm deci cazul precipitatului $B_m A_n$ aflat într-o soluție saturată în care se mai află o anumită concentrație de ioni H^+ . În acest caz, precipitatul se va afla în echilibru cu toate speciile de anioni : cel neprotonic și cei protonici, inclusiv $H_m A$. Putem nota :

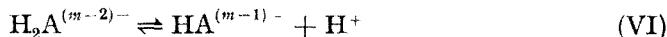
$$[A]_H = [A^{m-}] + [HA^{(m-1)-}] + \dots + [H_m A] = \sum_{i=0}^m [H_i A^{(m-i)-}] \quad (1)$$

Din expresia constantelor de disociere succesive ale acidului slab $H_m A$ putem exprima concentrația anionilor protonici în funcție de $[H^+]$, de constantele succesive de disociere respective și de $[A^{m-}]$:



$$K_1 = \frac{[A^{m-}][H^+]}{[HA^{(m-1)-}]} \quad (2)$$

$$[HA^{(m-1)-}] = \frac{[A^{m-}][H^+]}{K_1} \quad (3)$$



$$K_2 = \frac{[HA^{(m-1)-}][H^+]}{[H_2A^{(m-2)-}]} \quad (4)$$

$$[H_2A^{(m-2)-}] = \frac{[A^{m-}][H^+]}{K_1 \cdot K_2} \quad (5)$$

.....



$$K_m = \frac{[H_{m-1}A^-][H^+]}{[H_mA]} \quad (6)$$

$$[H_mA] = \frac{[A^{m-}] [H^+]^m}{K_1 \cdot K_2 \cdots K_m} \quad (7)$$

Înlocuind valorile obținute în expresia sumei (1), obținem :

$$\sum_{i=0}^m [H_iA^{(m-i)-}] = [A^{m-}] + \frac{[A^{m-}][H^+]}{K_1} + \frac{[A^{m-}][H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \dots + \frac{[A^{m-}][H^+]^m}{K_1 K_2 \cdots K_m} \quad (8)$$

sau, dînd factor comun pe $[A^{m-}]$ și ordonînd ecuația după puterile descrescătoare ale $[H^+]$:

$$\sum_{i=0}^m [H_iA^{(m-i)-}] = [A^{m-}] \left(\frac{[H^+]^m}{K_1 \cdots K_m} + \dots + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_1} + 1 \right) \quad (9)$$

Dacă notăm termenul din paranteză cu

$$1 + \sum_{i=1}^m \frac{[H^+]^i}{\pi K_i} \quad (10)$$

(unde $\pi = \prod_{i=1}^i K_i$ este produsul constantelor succesive de disociere, pînă la ordinul i), avem :

$$\sum_{i=0}^m [H_iA^{(m-i)-}] = [A^{m-}] \left(1 + \sum_{i=1}^m \frac{[H^+]^i}{\pi K_i} \right) \quad (11)$$

Relația (11) a fost dedusă și de A. K. B a b k o [1] pentru cazul acizilor bibazici și tribazici, care a folosit-o la calcularea solubilității BaC_2O_4 și CaC_2O_4 în soluții acide. Mai tîrziu, a fost aplicată de F. G. J a r o v s k i [2] la calcularea solubilității și produsului de solubilitate al unor fosfați în soluții acide. Din ecuația (11) se poate afla concentrația anionilor neprotonici A^{m-} pentru orice valoare a concentrației ionilor de H^+ :

$$[A^{m-}] = \frac{\sum_{i=0}^m [H_iA^{(m-i)-}]}{1 + \sum_{i=1}^m \frac{[H^+]^i}{\pi K_i}} \quad (12)$$

Pe de altă parte, din expresia produsului de solubilitate se poate calcula concentrația în ioni A^{m-} necesară precipitării :

$$[A^{m-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_m A_n}}{[B^{n+}]^m}} \quad (13)$$

Egalînd expresia (12) cu (13), rezultă :

$$\frac{\sum_{i=0}^m [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-}]}{1 + \sum_{i=0}^m \frac{[\text{H}^+]^i}{\pi \cdot K_i}} = \sqrt[n]{\frac{S_{B_m A_n}}{[\text{B}^{n+}]^m}} \quad (14)$$

Eceastă ecuație se mai poate scrie și astfel :

$$\frac{1 + \sum_{i=0}^m \frac{[\text{H}^+]^i}{\pi \cdot K_i}}{\sum_{i=0}^m [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-}]} = \sqrt[n]{\frac{[\text{B}^{n+}]^m}{S_{B_m A_n}}} \quad (15)$$

Înmulțind acum ultima egalitate cu termenul de la numitorul membrului său stîng, se obține :

$$1 + \sum_{i=1}^m \frac{[\text{H}^+]^i}{\pi \cdot K_i} = \sqrt[n]{\frac{[\text{B}^{n+}]^m \left(\sum_{i=0}^m [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-} \right)^n}{S_{B_m A_n}}} \quad (16)$$

Se observă că numărătorul fracției de sub radical nu este altceva decît un „produs de solubilitate” în care $[\text{A}^{m-}]$ a fost înlocuită cu suma concentrațiilor tuturor speciilor protonice provenite din interacțiunea ionilor de H^+ cu ionii A^{m-} , inclusiv $[\text{A}^{m-}]$ (singura specie neprotonică). Valoarea acestei sume este funcție de concentrația ionilor de H^+ , atîta timp cît precipitatul nu este complet solvit.

Dacă se numește expresia :

$$[\text{B}^{n+}]^m \left(\sum_{i=0}^m [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-}] \right)^n \quad (\text{notată prescurtat : } [\text{B}^{n+}]^m \cdot [\text{A}]_{\text{H}}^n) \quad (17)$$

„produs aparent de solubilitate”, denumire propusă prima dată de Ringbom [11, 12], care se mai poate scrie și $S_{(\text{B}_m\text{A}_n)\text{H}}$ și dacă se notează :

$$1 + \sum_{i=1}^m \frac{[\text{H}^+]^i}{\pi \cdot K_i} = \gamma_{\text{H}}, \quad (18)$$

(γ_{H} fiind coeficientul de repartiție a anionului A^{m-} între o soluție care conține ioni de H^+ și alta care nu conține ioni de H^+), se mai poate scrie :

$$\gamma_{\text{H}} = \sqrt[n]{\frac{S_{(\text{B}_m\text{A}_n)\text{H}}}{S_{\text{B}_m\text{A}_n}}} = \frac{[\text{A}]_{\text{H}}}{[\text{A}^{m-}]} \quad (19)$$

de unde :

$$S_{(B_m A_n)H} = \gamma_H^n \cdot S_{B_m A_n} \quad (20)$$

Deoarece valoarea coeficientului γ_H este totdeauna supraunitară, valorile „produsului aparent de solubilitate” vor fi totdeauna mai mari decît ale $S_{B_m A_n}$, care poate fi numit și „*produs absolut de solubilitate*” (în lipsa ionilor de H^+). Pe de altă parte, valoarea coeficientului γ_H fiind funcție directă de $[H^+]$ și funcție inversă de produsul constantelor succesive de disociere ale acidului slab $H_m A$, valoarea „produsului aparent de solubilitate” va crește cu creșterea concentrației ionilor de H^+ și va scădea odată cu creșterea tăriei acidului $H_m A$.

$$\text{Cînd } \prod_{i=1}^i K_i \rightarrow \infty, \quad \gamma_H \rightarrow 1 \text{ și } S_{(B_m A_n)H} \rightarrow S_{B_m A_n} \quad (21)$$

Deci pentru acizii tari (practic total disociați) „produsul aparent de solubilitate” este identic cu „produsul absolut de solubilitate” și ca atare solubilitatea precipitatelor care conțin anioni proveniți de la acizii tari este practic nemodificată prin acest mecanism, așa cum se cunoaște de altfel din practica analitică (solubilitatea acestor precipitate se va modifica puțin în soluțiile acide datorită în primul rînd interacțiunii ionice).

În absența ionilor de H^+ (absența acizilor), deci cînd $[H^+] \rightarrow 0$, vom avea la fel $\gamma_H \rightarrow 1$ și ca atare „produsul aparent de solubilitate” este egal cu „produsul absolut de solubilitate” (expresia 21).

La concentrații crescînde ale ionilor de H^+ va exista un moment cînd, în urma creșterii mai mari a „produsului aparent de solubilitate”, respectiv la o anumită valoare „critică” a concentrației ionilor de H^+ , precipitatul va fi complet solvit.

Solvirea integrală a precipitatului este realizată la o astfel de concentrație a ionilor de H^+ , la care se realizează egalitatea :

$$\sum_{i=0}^m [H^+ A^{(m-i)-}] = a \quad (22)$$

unde a este concentrația analitică a anionului rezultat din dizolvirea precipitatului $B_m A_n$.

În concluzie, solvirea unui precipitat, la temperatură și constantă dielectrică constantă, depinde de doi factori principali :

— concentrația ionilor de H^+ (la concentrații mari precipitatul se va solvi mai mult și invers),

— tăria acidului $H_m A$ (pentru aceeași concentrație a ionilor de H^+ , precipitatul se va solvi mai mult în soluții acide cînd acidul slab $H_m A$ este un acid mai slab și invers, evident admitînd că solubilitatea ar fi aceeași).

Folosind „produsul aparent de solubilitate” se poate calcula foarte ușor solubilitatea oricărui precipitat la o anumită valoare a concentrației ionilor de H^+ , folosind formula obișnuită, care se va scrie astfel :

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{S_{(B_m A_n)_H}}{m^m \cdot n^n}} \quad (23)$$

unde c este concentrația molară a substanței $B_m A_n$.

Dacă în egalitatea :

$$\gamma_H = \frac{[A]_H}{[A^{m-}]} \quad (24)$$

se înlocuiește $[A^{m-}]$ cu expresia sa (formula 13), se obține :

$$\gamma_H = \frac{[A]_H}{\sqrt[n]{\frac{S_{B_m A_n}}{[B^{n+}]^m}}} \quad (25)$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate calcula pH-ul de început și de sfârșit de precipitare pentru orice precipitat provenit de la un acid slab $H_m A$, în felul următor :

— pH-ul de început de precipitare : se consideră substanța complet solvită, când

$$[A_H] = a, \text{ iar } [B^{n+}] = b$$

(b fiind concentrația analitică a cationului B^{n+}). Introducînd în formulă se află valoarea coeficientului γ_H (care este specific pentru fiecare acid slab $H_m A$ în parte). Deoarece calculul concentrației ionilor de H^+ , pentru o anumită valoare γ_H , respectiv rezolvarea ecuației de gradul m (formula 18), este destul de laborios (prin aproximații succesive), este mai comod să se reprezinte grafic $\log \gamma_H = f(\text{pH})$ pentru fiecare acid slab $H_m A$. Cu ajutorul unui asemenea grafic se poate afla ușor valoarea pH-ului ce corespunde unei anumite valori calculate pentru $\log \gamma_H$:

— pH-ul de sfârșit de precipitare : se consideră substanța practic insolubilă, folosind criteriul lui I. M. K o r e n m a n [3], adică $[B^{n+}] = 10^{-6}$, iar pentru $[A]_H$ se ia concentrația excesului de reactiv precipitant.

Așa cum reiese și din formula (25), pH-ul de început și de sfârșit de precipitare depinde deci de condițiile concrete de lucru, pentru orice precipitat $B_m A_n$.

Formula (25) permite în același timp și calcularea concentrației excesului de reactiv precipitant necesar precipitării unui cation B^{n+} , pentru o anumită concentrație a sa și la un anumit pH.

În tabelul 1 se dau valorile coeficientului γ_H și $\log \gamma_H$ (calculate pentru valori întregi de pH) iar în fig. 1 se redau curbele construite cu

Tabelul nr. 1

| pH | H ₃ PO ₄ | | H ₂ S | | H ₂ CO ₃ | | H ₂ CrO ₄ | | H ₂ C ₂ O ₄ | | H ₂ O | |
|----|--------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|--|--------------------|------------------|--------------------|
| | γ _H | log γ _H | γ _H | log γ _H | γ _H | log γ _H | γ _H | log γ _H | γ _H | log γ _H | γ _H | log γ _H |
| 0 | 1,64 · 10 ²¹ | 21,21 | 1,51 · 10 ²¹ | 21,17 | 4,10 · 10 ¹⁶ | 16,61 | 2,04 · 10 ⁷ | 7,31 | 2,68 · 10 ⁵ | 5,42 | 10 ¹⁴ | 14,00 |
| 1 | 1,75 · 10 ¹⁸ | 18,24 | 1,51 · 10 ¹⁹ | 19,17 | 4,10 · 10 ¹⁴ | 14,61 | 4,86 · 10 ⁵ | 5,68 | 4,16 · 10 ³ | 3,61 | 10 ¹³ | 13,00 |
| 2 | 2,86 · 10 ¹⁵ | 15,45 | 1,51 · 10 ¹⁷ | 17,17 | 4,10 · 10 ¹² | 12,61 | 3,29 · 10 ⁴ | 4,51 | 1,90 · 10 ² | 2,27 | 10 ¹² | 12,00 |
| 3 | 1,39 · 10 ¹³ | 13,14 | 1,51 · 10 ¹⁵ | 15,17 | 4,10 · 10 ¹⁰ | 10,61 | 3,14 · 10 ³ | 3,49 | 1,76 · 10 ¹ | 1,24 | 10 ¹¹ | 11,00 |
| 4 | 1,25 · 10 ¹¹ | 11,09 | 1,52 · 10 ¹³ | 13,18 | 4,12 · 10 ⁸ | 8,61 | 3,12 · 10 ² | 2,49 | 2,64 | 0,42 | 10 ¹⁰ | 10,00 |
| 5 | 1,24 · 10 ⁹ | 9,09 | 1,56 · 10 ¹¹ | 11,19 | 4,28 · 10 ⁶ | 6,63 | 3,22 · 10 ¹ | 1,50 | 1,16 | 0,06 | 10 ⁹ | 9,00 |
| 6 | 1,31 · 10 ⁷ | 7,11 | 2,01 · 10 ⁹ | 9,30 | 5,87 · 10 ⁴ | 4,76 | 4,12 | 0,61 | 1,01 | 0,00 | 10 ⁸ | 8,00 |
| 7 | 2,00 · 10 ⁶ | 5,30 | 6,51 · 10 ⁷ | 7,81 | 2,18 · 10 ³ | 3,33 | 1,31 | 0,11 | 1,00 | 0,00 | 10 ⁷ | 7,00 |
| 8 | 8,92 · 10 ³ | 3,95 | 5,15 · 10 ⁶ | 6,71 | 1,82 · 10 ² | 2,26 | 1,03 | 0,01 | 1,00 | 0,00 | 10 ⁶ | 6,00 |
| 9 | 7,82 · 10 ² | 2,89 | 1,51 · 10 ⁵ | 5,70 | 1,87 · 10 ¹ | 1,27 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 10 ⁵ | 5,00 |
| 10 | 7,80 · 10 ¹ | 1,89 | 5,00 · 10 ⁴ | 4,69 | 2,27 | 0,44 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 10 ⁴ | 4,00 |
| 11 | 8,69 | 0,93 | 5,00 · 10 ³ | 3,69 | 1,17 | 0,07 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 10 ³ | 3,00 |
| 12 | 1,76 | 0,24 | 5,01 · 10 ² | 2,69 | 1,01 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 10 ² | 2,00 |
| 13 | 1,0 | 0,03 | 5,10 · 10 ¹ | 1,70 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 10 ¹ | 1,04 |
| 14 | 1,00 | 0,00 | 6 | 0,77 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 2 | 0,30 |

aceste valori pentru următorii acizi : H_3PO_4 , H_2S , H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, H_2CrO_4 și H_2O (în tabelul 3 se dau valorile pK pentru constantele succesive de disociere ale acestor combinații).

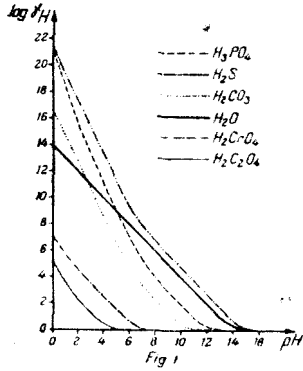


Fig. 1.

Tabelul nr. 3

| Specia chimică | pK_1 | pK_2 | pK_3 | pK_4 | pK_5 | pK_6 | Bibliografie |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|
| H_3PO_4 | 11,89 | 7,21 | 2,13 | — | — | — | [4, 10] |
| H_2S | 14,70 | 6,48 | — | — | — | — | [10] |
| H_2CO_3 | 10,25 | 6,34 | — | — | — | — | [6] |
| H_2CrO_4 | 6,49 | 0,74 | — | — | — | — | [10] |
| $H_2C_2O_4$ | 4,21 | 1,19 | — | — | — | — | [10] |
| H_2O | 14,00 | — | — | — | — | — | — |
| $Cu(NH_3)_4^{2+}$ | 4,25 | 3,61 | 2,98 | 2,24 | — | — | [5, 7] |
| $Ni(NH_3)_6^{2+}$ | 2,67 | 2,12 | 1,61 | 1,07 | 0,63 | -0,09 | [8] |
| $Zn(NH_3)_4^{2+}$ | 2,18 | 2,25 | 2,31 | 1,96 | — | — | [8] |
| $Cr(SCN)_6^{3-}$ | 3,1 | 1,7 | 1,0 | 0,3 | 0,7 | -1,6 | [5, 9] |

Pentru cazul particular al solubilizării hidroxizilor formula (25) are forma :

$$\gamma_H = \frac{\sum_{i=0}^1 H_i A^{(1-i)}}{\sqrt[n]{\frac{S_{B(OH)_i}}{[B^{n+}]}}} \quad (26)$$

Pe de altă parte, dacă se scrie expresia legii acțiunii maselor pentru reacția de disociere a apei, atât în cazul simplu al absenței acizilor și bazelor (deci absența ionilor de H^+ sau de OH^- ce nu provin din disocierea apei), cât și în cazul prezenței ionilor de H^+ proveniți de la un acid, când :



pentru care

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (27)$$

și

$$P_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad (28)$$

precum și

$$K_{(H_2O)_H} = \frac{[H^+] \sum_{i=0}^1 [H_i A^{(1-i)}]}{[H_2O]} \quad (29)$$

unde

$$\sum_{i=0}^1 [H_i A^{(1-i)}] = [OH^-] + [H_2O]_N \quad (30)$$

$[\text{H}_2\text{O}]_M$ reprezentînd concentrația moleculelor de apă rezultate din neutralizarea hidroxidului $\text{B}(\text{OH})_n$. Se poate scrie și în acest caz :

$$P_{(\text{H}_2\text{O})_H} = [\text{H}^+] \sum_{i=0}^1 [\text{H}_i\text{A}^{(1-i)-}] \quad (31)$$

unde $P_{(\text{H}_2\text{O})_H}$ se poate numi „produs ionic aparent al apei” (în cazul prezenței ionilor de H^+ proveniți de la un acid).

Din ultima egalitate :

$$\sum_{i=0}^1 [\text{H}_i\text{A}^{(1-i)-}] = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}}{[\text{H}^+]} \quad (32)$$

Înlocuind acum în egalitatea (26) :

$$\gamma_H = \frac{\frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}}{[\text{H}^+]}}{\sqrt[n]{\frac{S_{\text{B}(\text{OH})_n}}{[\text{B}^{n+}]}}} \quad (33)$$

sau

$$\gamma_H^n = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}^n \cdot [\text{B}^{n+}]}{S_{\text{B}(\text{OH})_n} \cdot [\text{H}^+]^n} \quad (34)$$

de unde :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[n]{\frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}^n \cdot [\text{B}^{n+}]}{\gamma_H^n \cdot S_{\text{B}(\text{OH})_n}}} \quad (35)$$

Împărțind egalitatea (31) cu (28), membru cu membru, rezultă :

$$\frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\sum_{i=0}^1 [\text{H}_i\text{A}^{(1-i)-}]}{[\text{OH}^-]}$$

de unde :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_H}}{\gamma_H} \quad (36)$$

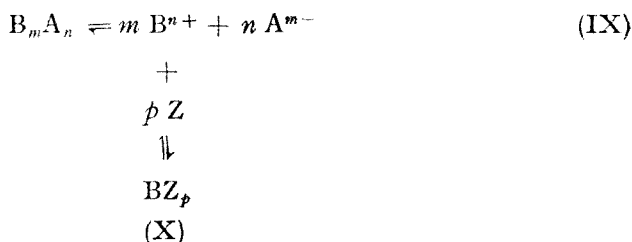
și înlocuind în egalitatea (35), se obține cunoscuta formulă a lui K o r e n m a n [3], pentru calcularea $[\text{H}^+]$ în cazul precipitării hidrozilor :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[n]{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot [\text{B}^{n+}]}{S_{\text{B}(\text{OH})_n}}} \quad (37)$$

Deci formula lui **K o r e n m a n** este un caz particular al ecuației generale de mai sus și este valabilă numai pentru soluții libere de acizi și de baze.

II. Solubilizarea prin complexare

Considerăm și în acest caz soluția saturată a unui precipitat $B_m A_n$, în care se mai află și un complexant Z, într-o anumită concentrație. În acest caz există echilibrele :



Pentru simplificare se neglijează sarcinile complexelor formați.

Echilibrul (X) are loc în trepte :



.....



și, la concentrații mari în agent complexant, toate echilibrele acestor complecși intermediari sînt deplasate spre dreapta, fapt ce va provoca solvirea precipitatului.

Să considerăm o anumită concentrație de adend Z, cînd o parte din precipitat este deja solvită. În acest moment precipitatul se află în echilibru cu toate speciile de complecși intermediari, inclusiv adendul liber și cationii B^{n+} necomplexați. Putem nota :

$$[B]_Z = [B^{n+}] + [BZ] + [BZ_2] + \dots + [BZ_p] = \sum_{i=0}^p [BZ_i] \quad (38)$$

Din expresia constantelor succesive de disociere ale complexului BZ_p se poate exprima concentrația fiecărui complex intermediar BZ_i :



$$K_1 = \frac{[B^{n+}][Z]}{[BZ]} \quad (39)$$

$$[BZ] = \frac{[B^{n+}][Z]}{K_1} \quad (40)$$



$$K_2 = \frac{[BZ][Z]}{[BZ_2]} \tag{41}$$

$$[BZ_2] = \frac{[B^{n+}][Z]^2}{K_1 \cdot K_2} \tag{42}$$



$$K_p = \frac{[BZ_{p-1}][Z]}{[BZ_p]} \tag{43}$$

$$[BZ_p] = \frac{[B^{n+}][Z]^p}{K_1 \cdot K_2 \dots K_p} \tag{44}$$

și înlocuind în (38), se obține :

$$[B^{n+}] + \frac{[B^{n+}][Z]}{K_1} + \frac{[B^{n+}][Z]^2}{K_1 \cdot K_2} + \dots + \frac{[B^{n+}][Z]^p}{K_1 \cdot K_2 \dots K_p} = \sum_{i=0}^p [BZ_i] = [B]_t \tag{45}$$

Dînd factor comun $[B^{n+}]$ și ordonînd după puterile descrescătoare ale $[Z]$, rezultă :

$$[B^{n+}] \left(\frac{[Z]^p}{K_1 K_2 \dots K_p} + \dots + \frac{[Z]^2}{K_1 K_2} + \frac{[Z]}{K_1} + 1 \right) = \sum_{i=0}^p [BZ_i] \tag{46}$$

Notînd termenul din paranteză cu

$$1 + \sum_{i=1}^p \frac{[Z]^i}{\prod_{i=1}^i K_i} \tag{47}$$

se obține

$$[B^{n+}] \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{[Z]^i}{\prod_{i=1}^i K_i} \right) = \sum_{i=0}^p [BZ_i] \tag{48}$$

de unde se poate explicita $[B^{n+}]$ pentru orice concentrație de adend Z :

$$[B^{n+}] = \frac{\sum_{i=0}^p [BZ_i]}{1 + \sum_{i=1}^p \frac{[Z]^i}{\prod_{i=1}^i K_i}} \tag{49}$$

Pe de altă parte din expresia produsului de solubilitate :

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_m A_n}}{[A^{m-}]^n}} \tag{50}$$

Egalind ultimele ecuații, rezultă

$$1 + \sum_{i=1}^p \frac{[Z]^i}{\frac{i}{\pi} K_i} = \frac{m \sqrt{\frac{[A^{m-}]^n}{S_{B_m A_n}}}}{\sum_{i=1}^p [BZ_i]} \quad (51)$$

Înmulțind ecuația (51) cu termenul de la numitorul membrului său stîng, se obține :

$$1 + \sum_{i=1}^p \frac{[Z]^i}{\frac{i}{\pi} K_i} = \sqrt{\frac{[A^{m-}]^n \cdot \left(\sum_{i=0}^p [BZ_i] \right)^m}{S_{B_m A_n}}} \quad (52)$$

Expresia ce constituie numărătorul fracției de sub radical și în acest caz este tot un „produs aparent de solubilitate” (în prezența unui agent complexant). Dacă se notează coeficientul (47) cu γ_z și numărătorul fracției de sub radical cu $S_{(B_m A_n)_z}$, rezultă :

$$\gamma_z = \sqrt{\frac{S_{(B_m A_n)_z}}{S_{B_m A_n}}} = \frac{[B]_z}{[B^{n+}]} \quad (53)$$

de unde :

$$S_{(B_m A_n)_z} = \gamma_z^m \cdot S_{B_m A_n} \quad (54)$$

Interpretarea formulelor (52) și (53) este similară cu cea a formulelor (16) și (20) și rezultă și în acest caz că „produsul aparent de solubilitate” este identic cu „produsul absolut de solubilitate” la cele două limite :

- cînd $[Z] \rightarrow 0$, deci în absența unui agent complexant și
- cînd $\frac{i}{\pi} K_i \rightarrow \infty$, deci cînd compusul ce s-ar forma ar fi complet disociat.

Înlocuind în formula (53) expresia $[B^{n+}]$ obținută din produsul de solubilitate, rezultă :

$$\gamma_z = \frac{[B]_z}{\sqrt{\frac{S_{B_m A_n}}{[A^{m-}]^n}}} \quad (55)$$

Această expresie este similară cu (25) și pe baza ei se poate calcula concentrația necesară de agent complexant pentru a solubiliza o anumită cantitate de precipitat $B_m A_n$, urmînd același procedeu ca mai sus și folosind o reprezentare grafică de tipul $\log \gamma_z = f(pZ)$. În tabelul 2 și fig.2 se redau valorile γ_z și $\log \gamma_z$ calculate pentru aminele de cupru, nichel și zinc și pen-

tru $\text{Cr}(\text{SCN})_6^{3-}$ în funcție de pZ , iar în tabelul 3 se redau valorile constantelor luate în calcul.

Tabelul nr. 2

| pZ | Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ | | Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ | | Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ | | Cr(SCN) ₆ ³⁻ | |
|----|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| | γ _Z | log γ _Z | γ _Z | log γ _Z | γ _Z | log γ _Z | γ _Z | log γ _Z |
| 0 | 1,20 · 10 ¹³ | 13,08 | 2,59 · 10 ⁸ | 8,41 | 5,06 · 10 ⁸ | 8,70 | 2,21 · 10 ⁶ | 6,34 |
| 1 | 1,22 · 10 ⁹ | 9,08 | 7,47 · 10 ³ | 3,87 | 5,58 · 10 ⁴ | 4,74 | 1,51 · 10 ³ | 3,18 |
| 2 | 1,96 · 10 ⁵ | 5,29 | 14,66 | 1,16 | 15,71 | 1,19 | 20,55 | 1,31 |
| 3 | 1,72 · 10 ² | 2,23 | 1,53 | 0,18 | 1,18 | 0,07 | 2,32 | 0,36 |
| 4 | 3,57 | 0,55 | 1,04 | 0,01 | 1,01 | 0,00 | 1,12 | 0,05 |
| 5 | 1,18 | 0,07 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,01 | 0,00 |
| 6 | 1,01 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 |
| 7 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 0,00 |

Observație. Pentru ambele mecanisme de solubilizare se poate calcula pH (respectiv pZ) de început și sfârșit de precipitare și folosind un grafic în care se reprezintă :

$$S_{(B_m A_n)_H} = f(\text{pH}) \tag{56}$$

respectiv :

$$S_{(B_m A_n)_Z} = f(pZ) \tag{57}$$

după ce s-a calculat valoarea fiecărui „produs aparent de solubilitate” conform ecuațiilor (20), (54).

Spre deosebire de „produsul aparent de solubilitate”, propunem acceptarea denumirii de „produs absolut (standard) de solubilitate” pentru cazul simplu :

$$S_{B_m A_n} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \tag{58}$$

deci în absența oricăror specii chimice care ar fi în stare să angajeze cationul sau anionul, fapt ce ar duce la deplasarea echilibrului, odată cu creșterea solubilității.

Între „produsul aparent de solubilitate” și „produsul absolut (standard) de solubilitate” există următoarele relații :

$$S_{(B_m A_n)_H} = \gamma_H^n \cdot S_{B_m A_n} \tag{20}$$

$$S_{(B_m A_n)_Z} = \gamma_H^m \cdot S_{B_m A_n} \tag{54}$$

și în cazul general :

$$S_{(B_m A_n)_H \cdot Z} = \gamma_H^n \cdot \gamma_Z^m \cdot S_{B_m A_n} \tag{59}$$

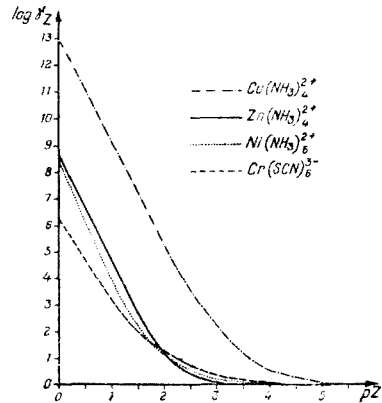


Fig. 2.

dacă se notează :

$$S_{(B_m A_n)_{H_2O}} = \left(\sum_{i=0}^p [BZ]_i \right)^m \cdot \left(\sum_{i=0}^m [H_2A^{(m-i)-}] \right)^n \quad (60)$$

(formula 59 reprezentînd expresia „produsului aparent de solubilitate” pentru cazul acțiunii simultane a ionilor de H^+ și al agenților complexați Z).

La discutarea solubilizării hidroxizilor este necesar să se accepte următoarea definiție :

$$P_{(H_2O)_{H^+}} = [H^+] \cdot \sum_{i=0}^1 H_i OH^{(1-i)-} \quad (61)$$

ca fiind „produsul ionic aparent” al apei în prezența acizilor și

$$P_{(H_2O)_{HO^-}} = \left(\sum_{i=0}^1 [H(OH)_i^{(1-i)+}] \right) \cdot [HO^-] \quad (62)$$

ca fiind „produsul ionic aparent”, al apei în prezența bazelor. Aici :

$$\sum_{i=0}^1 [H(OH)_i^{(1-i)+}] = [H^+] + [H_2O]_M \quad (63)$$

$[H_2O]_M$ fiind concentrația moleculelor de apă rezultate din neutralizarea ionilor H^+ . În același timp se propune acceptarea definiției de „produs ionic absolut (standard)” al apei, pentru cazul simplu :

$$P_{H_2O} = [H^+] \cdot [HO^-] \quad (64)$$

deci în absența acizilor și bazelor.

Universitatea „Babeș – Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. A. K. Babko, „Z. anal. Chem.” **103**, 190 [1935].
2. F. G. Jarovski, „Trudî komissii po analiticeskoi himii”, **3** (6), 101 [1951].
3. I. M. Korenman, „Jurnal obșcei himii”, **21**, 10 [1951]; „Caiete de traduceri pentru catedrele universitare. Studii de chimie”, **1** [1951], nr. 33, p. 1–15.
4. F. L. Hahn, R. Klockmann, „Z. phys. Chem.” (A), **151**, 80 [1930].
5. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, *Stability Constants*, The Chemical Society London; 1957, Org. Lig.; 1958, Inorg. Lig.
6. D. A. Mac Innes, D. Belcher, „J. Amer. Chem. Soc.” **55**, 2630 [1933].
7. J. Bjerrum, „Kgl. danske Videnskab. Selskab. mat.-fys. Medd.”, **11**, nr. 5 [1931].
8. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, 1957, Copenhagen, p. 163, 188.
9. N. Bjerrum, „Ergebn. exakt. Naturwiss.”, **5**, 125 [1926].
10. K. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *Obiomii analiz*, Goshimizdat, Moscova, 1950 (traducere din l. engleză). Tom. I, p. 305–314.
11. A. Ringbom, „J. Chem. Educ.”, **35**, 282 [1958].
12. 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, pp. 562, 563.

КАЖУЩЕЕСЯ (УСЛОВНОЕ) ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

(Р и з ю м е)

В работе обсуждается употребление нового понятия „кажущегося (условного) произведения растворимости“ [1, 2, 11, 12] в случае растворения осадков по механизму действия ионов H и комплексообразователей.

На основе „кажущегося (условного) произведения растворимости“ можно вычислить:

- растворимость вещества в условиях работы,
- pH и pZ начала и конца осаждения,
- концентрация избытка реагента, необходимого для растворения осадка в конкретных условиях работы.

Можно произвести вычисления употребляя формулы (25) и (55) и графические изображения типа $\log \gamma_H = f(pH)$ и $\log \gamma_Z = f(pZ)$ или употребляя графические изображения типа, показанного в равенствах (56), (57).

Употребляя формулу „кажущегося (условного) произведения растворимости“, при растворении гидроокисей, была снова найдена известная формула И. М. К о р е н м а н а [3] для вычисления $[H^+]$ при осаждении гидроокисей и показалось, что она является частным случаем.

Предлагается принять понятия „абсолютного (стандартного) произведения растворимости“ для несложного случая (формула 58) и принять понятия „кажущегося ионного произведения“ воды, для случаев соответствующих формулам (60), (61), и понятия „абсолютного (стандартного) ионного произведения“ воды (формула 63), соответствующего отсутствию кислот и оснований, соответственно, в отсутствии всех химических разновидностей, дающих при диссоциации ионы, которые получают и при диссоциации воды.

LE PRODUIT APPARENT (CONDITIONNEL) DE SOLUBILITÉ

(R é s u m é)

Les auteurs discutent l'emploi de la notion nouvelle de „produit apparent (conditionnel) de solubilité“ [1, 2, 11, 12] dans le cas de solubilisation des précipités selon le mécanisme des ions H^+ et des agents complexants.

A partir du „produit apparent (conditionnel) de solubilité“ on peut calculer :

- la solubilité de la substance dans les conditions de travail,
- le pH et le pZ du début et de la fin de la précipitation,
- la concentration de l'excès de réactif nécessaire à la solubilisation d'un précipité dans les conditions concrètes de travail. On peut effectuer les calculs en employant les formules (25) et (55) et des représentations graphiques du type $\log \gamma_H = f(pH)$ et $\log \gamma_Z = f(pZ)$, en employant des représentations graphiques du type montré dans les égalités (56), (57).

En employant la formule du „produit apparent (conditionnel) de solubilité“ pour la solubilisation des hydroxydes, on a retrouvé la formule connue de I. M. K o r e n m a n [3] sur le calcul de $[H^+]$ pour la précipitation des hydroxydes et on a montré qu'elle est un cas particulier.

On propose l'adoption de la notion de „produit absolu (standard) de solubilité“ pour le cas simple (formule 58) et l'adoption de la notion de „produit ionique apparent“ de l'eau pour les cas correspondant aux formules (60), (51) et de la notion de „produit ionique absolu (standard)“ de l'eau (formule 63), qui correspond à l'absence des acides et des bases ou, respectivement, à l'absence de toutes les espèces chimiques qui peuvent dissocier des ions communs de l'eau.

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A Pd(II), ÎN PREZENȚA Pt(IV) ȘI Hg(II)

de

GRIGORE POPA, VASILICA CROITORU și DUMITRU COSTACHE

Pentru determinarea colorimetrică a Pd(II) se folosesc din ce în ce mai mult reactivii organici ce conțin în molecula lor o grupare nitrozo sau azo în poziția para față de grupa amino sau amino substituită.

Lyle G. Overholser și John H. Yoe [1] au studiat pentru determinarea colorimetrică a Pd(II) următorii reactivi organici: para-nitrozo-dimetil-anilina, para-nitrozo-dietil-anilina.

Gr. Popa, D. Negoiu și G. Baiulescu [2] au studiat reacțiile de culoare ale Pd(II) folosind ca reactivi: benziloranj, para-dimetil-amino-azo-benzen, metiloranj, dietil-amino-azo-benzen-sulfonatul de sodiu etc.

Gr. Popa, V. Croitoru și El. Grigore-Rădulescu [3] au propus pentru dozarea colorimetrică a Pd(II), în prezență de Pt(IV), Au(III), Hg(II) și Ni(II), doi reactivi organici, care conțin în moleculă o grupare de tipul orto-hidroxi-azoică și anume: sarea de sodiu a acidului (1)-azo-fenil(2)-hidroxi-(6,8)-naftalen-sulfonic și sarea de sodiu a acidului (1)-fenil-(3)-metil-(5)-hidroxi-pirazol-(4)-azo-benzen-para-sulfonic.

În prezenta lucrare se propune o nouă metodă de determinare colorimetrică a Pd(II), folosind ca reactiv crizoidina, care conține o grupare azo în poziția orto față de gruparea amino:



Acest reactiv permite determinarea colorimetrică a Pd(II) și în prezența unor elemente.

Partea experimentală. S-a utilizat o soluție acidă de clorură de paladiu, de concentrație 100 μg Pd/ml și o soluție 0,4% crizoidină în apă. Deoarece

crizoidina este indicator s-a căutat să se obțină același pH atît în proba de analizat cît și în proba martor. Aceasta s-a putut realiza, adăugînd un volum de acid clorhidric $n/10$ egal cu volumul soluției de analizat, deoarece soluția de acid clorhidric $n/10$ avea același pH cu soluția de analizat.

Reacția de culoare a Pd(II) cu reactivul este influențată de concentrația ionilor de hidrogen; s-a stabilit domeniul de pH pentru care sensibilitatea reacției este maximă și snume pH 6-9, dar obținerea acestui pH este greoaie, și de aceea s-a lucrat în mediu acid, la pH 2-3. Cuva cu care s-a lucrat a avut grosimea 0,5 cm; probele au fost luate în balonașe de 10 ml. Atît în proba de analizat, cît și în proba martor se adaugă cantități egale de reactiv, respectiv 1 ml soluție 0,4% crizoidină. Completarea la semn se face cu apă distilată. Citirile au fost făcute la un spectrofotometru Pulfrich orizontal, iar măsurătorile de pH la un pH-metru Clamann și Grahmert, Dresden tip MV 11

Rezultatele obținute sînt date în tabelele 1 și 2, pe baza cărora s-au trasat graficele 1 și 2.

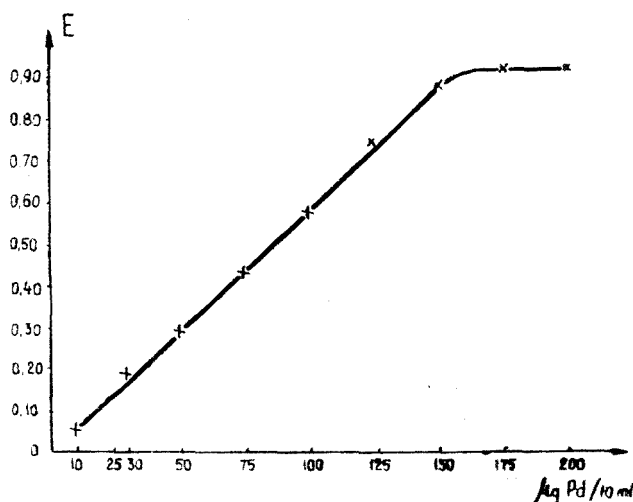


Fig. 1. Curba de extincție Pd(II)-crizoidină.

Tabulul nr. 1

| Pd(II)-crizoidină | | | |
|-------------------------|----------|-------------------|-------------------|
| PdCl ₂ ml | Pd μg | S ₅₃₃₉ | S ₅₇₄₀ |
| 0,10 | 10 | 0,06 | 0,03 |
| 0,25 | 25 | 0,15 | 0,07 |
| 0,30 | 30 | 0,18 | 0,09 |
| 0,50 | 50 | 0,29 | 0,14 |
| 0,75 | 75 | 0,44 | 0,21 |
| 1,00 | 100 | 0,59 | 0,28 |
| 1,25 | 125 | 0,75 | 0,35 |
| 1,50 | 150 | 0,88 | 0,43 |
| 1,75 | 175 | 0,92 | 0,51 |
| 2,00 | 200 | 0,92 | 0,73 |

Tabulul nr. 2

Curba de culoare a compusului Pd(II)-crizoidină

| Pd μg/10 ml | S ₄₂₈₀ | A S _{4360A} | S _{4650A} | S _{4960A} | S _{5330A} | S _{5740A} | S _{6190A} | S _{6650A} | S _{7260A} |
|----------------|-------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 100 | — | — | — | — | 0,59 | 0,28 | 0,03 | — | — |

Din analiza rezultatelor se constată că se poate doza Pd(II) cu ajutorul crizoidinei între limitele de concentrație 1-15μg/ml.

Determinarea compoziției complexului. Pentru determinarea compoziției complexului format s-au executat serii izomolare pentru diferite concentrații.

Rezultatele determinărilor sînt conținute în tabelul 3. Aceste rezultate reprezintă măsurătorile pe filtrul S₅₃₃₀.

Datele conținute în acest tabel au fost reprezentate în diagramele I și II din fig. 3.

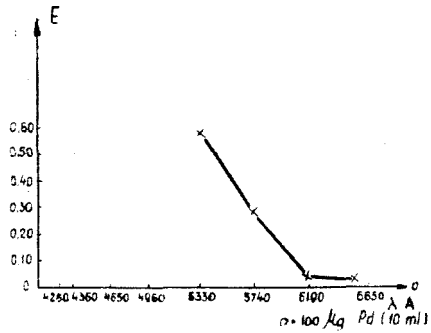


Fig. 2. Curba de culoare Pd(II)-crizoidină.

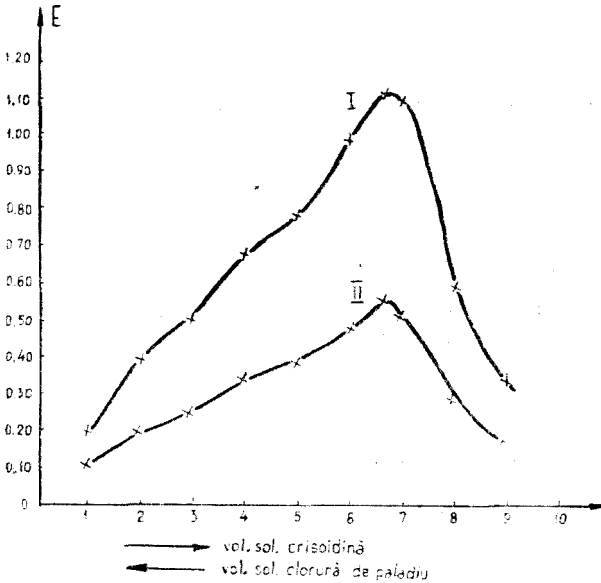
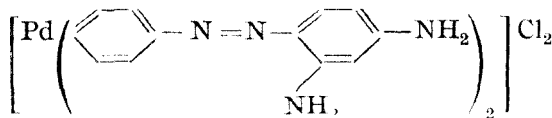


Fig. 3.

Tabelul nr. 3

| Vol. sol. de PdCl ₂ în ml | Vol. sol. de crizoidină în ml | E pentru sol. m/1000 | E pentru sol. m/2000 |
|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 9 | 0,35 | 0,17 |
| 2 | 8 | 0,58 | 0,29 |
| 3 | 8 | 1,10 | 0,52 |
| 3,33 | 6,66 | 1,14 | 0,56 |
| 4 | 6 | 0,99 | 0,47 |
| 5 | 5 | 0,77 | 0,38 |
| 6 | 4 | 0,68 | 0,31 |
| 7 | 3 | 0,50 | 0,25 |
| 8 | 2 | 0,40 | 0,21 |
| 9 | 1 | 0,21 | 0,11 |

Rezultatele de mai sus pot fi interpretate în sensul că se formează o singură combinație complexă, ce corespunde compoziției : Pd/crizoidină = 1/2 și probabil are următoarea formulă :



S-a încercat să se aplice această metodă în prezența unor elemente, care însoțesc Pd(II) în minereuri, cum sînt : platina, mercurul, aurul. Din determinările efectuate se constată că se poate doza paladiu în prezența platinei pînă la raportul Pd : Pt = 1 : 1 200, iar în prezența mercurului pînă la raportul Pd : Hg = 1 : 160 ; aurul interferă.

Concluzii. În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă colorimetrică pentru determinarea cantităților mici de paladiu (1—15 μg/ml), folosind ca reactiv crizoidina.

Metoda propusă permite dozarea paladiului în prezența a două elemente coexistente în minereuri, platina și mercurul.

Universitatea din București

BIBLIOGRAFIE

1. Lyle G. Overholser, John H. Yoe, „J. Amer. Chem. Soc.”, **61**, 2058 [1939].
2. Gr. Popa, D. Negoiu, G. Baiulescu, „Jurn. analiticeskoi himii”, **14**, nr. 3, 322.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pd (II) В ПРИСУТСТВИИ Pt (I) И Hg (II)

(Резюме)

В данной работе, предлагается новый метод колориметрического определения палладия (II).

Новый реактив характеризуется присутствием аналитической группы типа орто-аминоазокрисондина.

При помощи этого реактива можно определить 1—15 мг. Pd (II)/мл.

Данный метод изучался при определении палладия в присутствии элементов чаще всего сопровождающих его в минералах, а именно Pt, Au, Hg.

DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DE Pd(II) EN PRÉSENCE DE Pt(IV) ET Hg(II)

(Résumé)

Dans le présent travail, on propose une nouvelle méthode pour le dosage colorimétrique de Pd(II).

Le nouveau réactif, la chrysoïdine, est caractérisé par la présence du groupe analytique du type ortho-amino-azoïque :

Avec ce réactif on peut doser 1—15 μ g de Pd (II)/ml.

La méthode a été étudiée et appliquée au dosage du palladium en présence des éléments qui l'accompagnent le plus souvent dans les minéraux : Pt, Au, Hg.

DOZAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A TORIULUI CU GALEINĂ

de

L. KÉKEDY și G. BALOGH

În lucrările noastre precedente [1,2] am comunicat utilizările analitice noi ale galeinei (3,4-dioxi fluoresceină, Mordant violet 25, C.I.45445) arătînd că reacția de culoare între galeină și bismut, respectiv plumb, poate fi folosită la dozarea fotocolorimetrică și complexometrică a acestora. În cursul experiențelor am constatat că galeina dă o reacție de culoare și cu toriu în mediu de acid azotic. Această reacție de culoare se poate aplica la determinarea fotocolorimetrică precum și la dozarea complexometrică a toriului.

Reactivul și aparatura folosită. Galeina a fost sintetizată de noi [3] și s-a utilizat în soluție apoasă 10^{-4} m, care conține 4% alcool etilic. Substanța s-a dizolvat în cca 40 ml alcool, iar soluția a fost adusă cu apă la 1000 ml. Reactivul are o culoare roșie-vișinie. Determinările fotometrice le-am efectuat cu ajutorul unui fotometru Pulfrich.

Spectrul de absorbție a combinației.

Pentru stabilirea domeniului optim de dozări în primul rînd am determinat spectrul de absorbție a galeinatului de toriu în mediu de acid azotic (fig. 1.)

Din spectrul de absorbție a complexului se poate constata că determinările optime se pot efectua cu sensibilitatea maximă folosind filtrul S 53.

Natura combinației formate. Galeina care în mediu de acid azotic pH ~2,5 are o culoare galbenă, cu ionii de toriu dă o colorație violacee. Compoziția galeinatului de toriu am determinat-o prin diferite metode optice. Datele primite după metoda variațiilor continue a lui Job [4] sînt reprezentate în fig. 2.

Din figura nr. 2 se poate vedea, că în sistemul galeină-toriu, în condițiile date, raportul componentilor este 1:1.

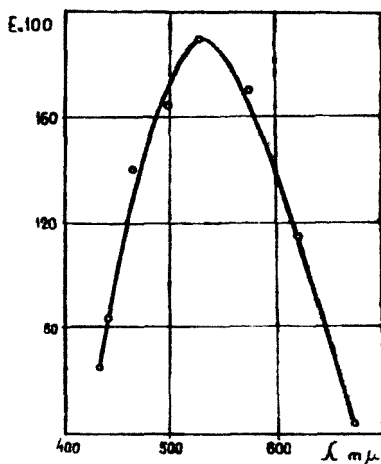


Fig. 1. Curba de absorbție a galeinatului de toriu în mediu de acid azotic la pH ~2,5.

După metoda raporturilor molare [5] (mol-ratio method) compoziția galeinatului de toriu corespunde unui raport de 1: 1,16, deci este tot 1: 1 (fig. 3).

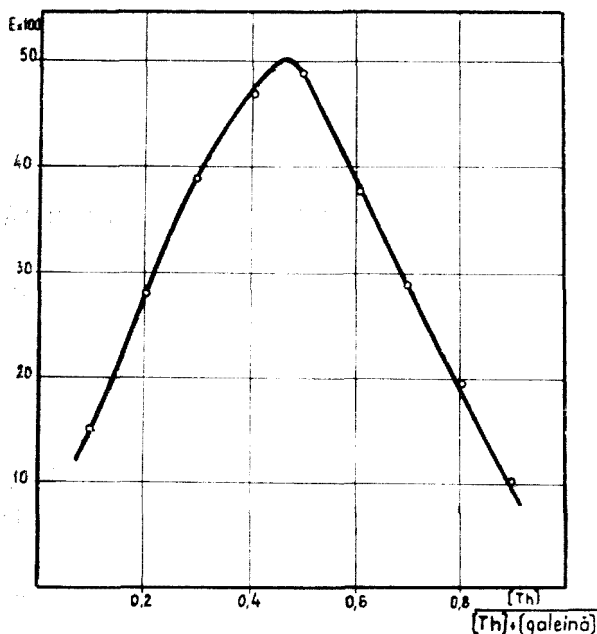


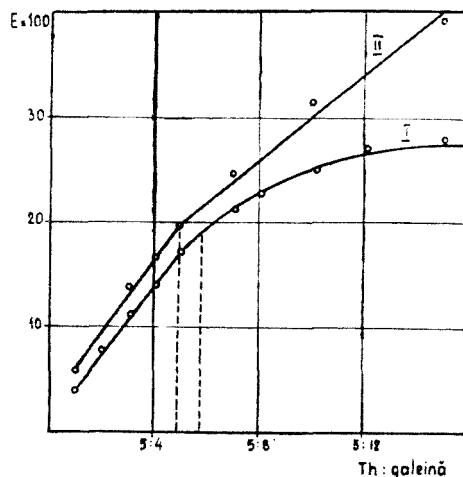
Fig. 2. Compoziția galeinatului de toriu după metoda lui Job, pH \sim 2,5 filtru S_{33} .

Din graficul obținut se poate vedea că numai pentru $n = 1$ obținem o dreaptă, deci raportul componentelor este 1:1. Pe baza acestor date putem trage concluzia că în combinația colorată formată, raportul toriu—galeină este 1:1.

Constanta de formare a galeinatului de toriu, a fost determinată deasemenea pe cale fotocolorimetrică prin diferite metode, obținând ca valoare medie $\log K = 4,56$.

Coefficientul molecular de extincție a galeinatului de toriu s-a calculat dintr-o serie de determinări obținând în medie $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$.

Fig. 3. Compoziția galeinatului de toriu după metoda raporturilor molare filtru S_{33}
I. Densitatea optică față de reactiv, și
II. Densitatea optică față de apă.



Din graficul obținut se poate concluda că galeinatul de toriu nu are o stabilitate prea mare.

Compoziția galeinatului de toriu a fost confirmată și de rezultatele obținute cu ajutorul metodei raportului pantelor [6] (slope-ratio method) (fig. 4).

După cum se vede în fig. 4 cele două drepte sînt paralele, au deci pante identice, ceea ce corespunde de asemenea raportului 1: 1 de galeină—toriu.

Compoziția combinațiilor complexe puțin stabile se poate determina cu mare precizie prin metoda dreptelor propusă de către A s m u s [7] Datele experimentate, obținute după această metodă, sînt reprezentate în fig. 5.

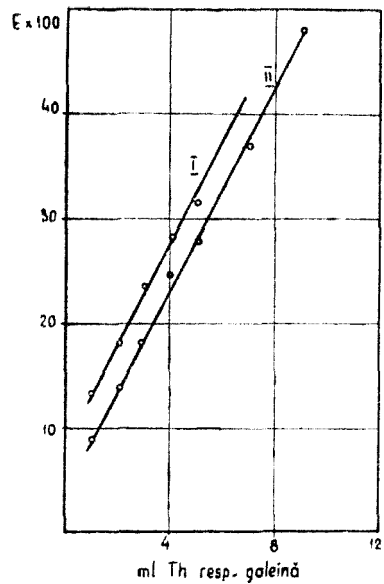


Fig. 4. Compoziția galeinatului de toriu după metoda raportului pantelor. I. Exces constant de toriu + cantități variabile de galeină. II. Exces constant de galeină + cantități variabile de Th. Filtru S_{53} .

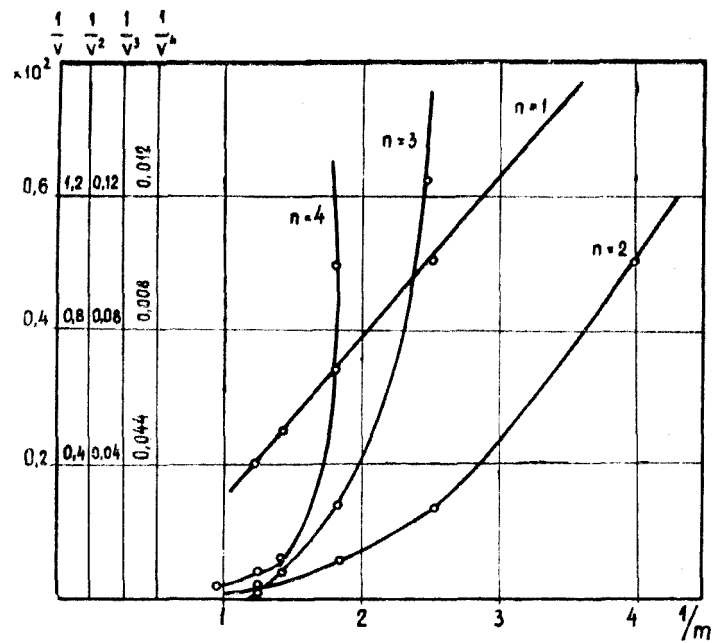


Fig. 5. Compoziția galeinatului de toriu după metoda dreptelor.

Sensibilitatea fotometrică a reacției de culoare, după S a n d e l l [8], este $0,4 \mu\text{g Th/cm}^2$, calculat pentru o diferență de extincție de 0,01 E cu filtrul S 53, (observație vizuală cu fotocolorimetru Pulfrich).

Modul de lucru.

Curba de etalonare s-a construit cu ajutorul unei serii de soluții în felul următor: într-un balon de 50 ml se adaugă 5 ml $\text{HNO}_3 10^{-2} \text{ m}$, diferite volume dintr-o soluție de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 10^{-4} \text{ m}$ (care era 10^{-2} molară și pentru HNO_3), 15 ml reactiv, apoi apă distilată pînă la semn. După agitare soluția este gata pentru determinări. Colorația se formează imediat și este stabilă în cursul determinărilor. Densitatea optică a soluțiilor s-a determinat față de apă. Datele obținute sînt reprezentate în fig. 6.

Legea lui L a m b e r t este valabilă pînă la cantități de toriu cca $140 \mu\text{g}$.

Domeniul optim de concentrație se poate stabili din curba lui R i n g b o m [9] care reprezintă absorbția procentuală în funcție de log concentrației (fig.7).

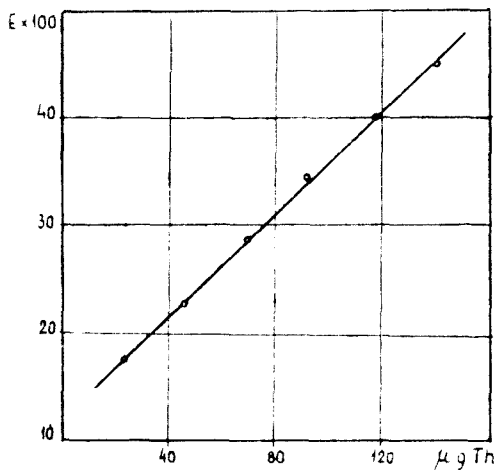


Fig. 6. Curba de etalonare.

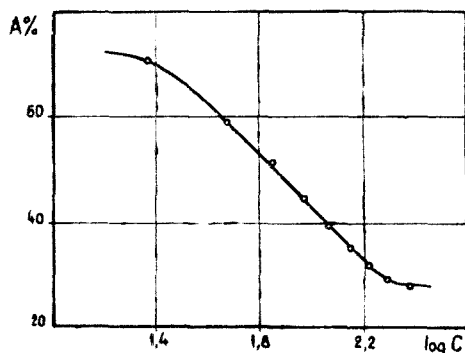


Fig. 7. Curba Ringbom pentru stabilirea intervalului optim de concentrații.

Porțiunea dreaptă a curbei ne arată că domeniul optim al concentrației de toriu, dependentă de cantitatea de reactiv folosită, este între $40\text{-}140 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$, adică $0,8 - 3 \mu\text{g}$ toriu/ml.

Ionii alcalini și alcalino-terosi nu jeneză determinările, nici Cd, Pb, Ag, Zn, Al, chiar în exces mare. Jeneză Fe, Bi, Zr, Sb, Sn, Ce, Tl, anionii halogeni precum și anionul uranil, wolfram, și în exces mare sulfat.

Concluzii.

1. Galeinatul de toriu în mediu de acid azotic conține galeina și toriu în raport de 1:1.

2. Constanta de formare a combinației este $\log K = 4,56$.

3. Coeficientul molecular de extincție a galeinatului de toriu este $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$.

4. Sensibilitatea spectrofotometrică a reacției după Sandell este $0,4 \mu\text{g Th/cm}^2$ pentru $0,01$ diferență de extincție (observație vizuală cu fotometrul Pulfrich filtrul S53).

5. Domeniul optim de concentrații de dozare cu 15 ml reactiv pe un volum total de 50 ml, calculat după curba Ringbom este între 40 - $140 \mu\text{g Th/50 ml}$ adică $0,8$ - $3 \mu\text{g Th/ml}$.

6. Ionii alcalini, alcalino-teroși precum Cd, Ag, Zn, Al și plumb nu jenează la pH $\sim 2,5$ la care se efectuează determinarea. Jenează Fe, Bi, Zr, Sb, Sn, Ce, Tl, anionii halogeni, precum și anionul uraniil, wolframiat și în mare exces sulfat.

Universitatea „Babeș--Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. I. Kékedy și G. Balogh, „Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia”, **1962**, nr. 1, 109
2. L. Kékedy și G. Balogh, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, Chemia”, **1962**, nr. 2, 131.
3. A. Bayer, „Ber. dtsh. chem. Ges.”, **4**, 457 [1871].
4. P. Job, „Ann. Chimie”, **9**, 113 [1928] și **6**, 97 [1936].
5. J. H. Joe, A. L. Jones, „Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit.”, **16**, 111 [1944]; „Z. anal. Chem.”, **129**, 181 [1949].
6. E. Harvey, D. L. Manning, „J. Amer. Chem. Soc.”, **72**, 4488 [1950].
7. E. Asmus, „Z. analyt. Chem.”, **178**, 104 [1960].
8. E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publ. New York, 1959, p. 80.
9. A. Ringbom, „Z. analyt. Chem.”, **115**, 332 [1958].

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ ПРИ ПОМОЩИ ГАЛЕНИНА

(Резюме)

Галенин (4,5 диоксифлуоресценн, С. I. 45445) реагирует с торием в азотно-кислой среде, pH—2,5, давая фиолетовую окраску. На основе этой реакции цвета было разработано фотоколориметрическое определение тория. Как реагент был использован 10^{-4} м водный раствор галенина, содержащий 4% спирта. Состав галенината тория определен методом Жоба (рис. 2); методом молярного отношения (рис. 3); методом отношения уклонов (рис. 4); методом Асмуса (рис. 5) и было найдено отношение 1:1 в данных условиях (азотнокислая среда, pH — 2,5). Постоянная образования соединения: $\log K = 4,56$, молекулярный коэффициент экстинкции $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$, а фотометрическая чувствительность реакции по Санделлю — $0,4 \text{ мг Th/cm}^2$, вычисленная для разности экстинкции $0,01 E$ (фотометр Пульфрих, визуальное наблюдение, фильтр S53). Определение, соответственно построение калибровочной кривой, производятся следующим образом: в мерную колбу 50 мл добавляется $5 \text{ мг } 0,01 \text{ м HNO}_3$, различные количества раствора тория, 15 мл. реагента и доводятся до метки дистиллированной водой. По калибровочной кривой (рис.6), а также по кривой Рингбома (рис.7) наилучшая область концентраций — $0,8$ — 398 мг. Th/мл . Мешающие элементы: Fe, Zr, Bi, Sb, Sn, Ce, Tl, а также ионы: галогены, вольфраматы, уранил и сульфат. Щелочные и щелочноземельные ионы, а также Cd, Pb, Ag, Zn, Al не мешают.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF THORIUM WITH GALLEINE

(S u m m a r y)

Galleine (4,5 dioxi-fluorescein C.I. 45445) in nitric acid medium ($\text{pH} \sim 2,5$) gives with thorium a combination of violet colour. This colour reaction was used for the photometric determination of small quantities of thorium. The reagent was a 10^{-4} molar aqueous-alcoholic (4%) solution of galleine. The composition of thorium galleinate was determined by Job's method (Fig. 2), the mole-ratio method (Fig. 3), the slope-ratio method (Fig. 4), the method of Asmus (Fig. 5) and it was found a ratio of 1 : 1 in the given conditions (nitric acid medium of $\text{pH} \sim 2,5$). The stability constant of the combination is $\log K = 4.56$ having a molar extinctions coefficient $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$. The photometric sensibility of the reaction according to Sandell is $0,4 \mu\text{g Th/cm}^2$ calculated for an extinction difference $E = 0,01$, Pulfrich photometer, visual observation S 53 filter. The determination of thorium or the plotting of calibration curve respectively can be made as follows: 5 ml HNO_3 0,01 molar, the thorium solution and 15 ml reagent are added in a volumetric flask of 50 ml, then water till the mark. After shaking the extinction is determined. From the calibration curve (Fig. 6) and Ringbom's curve respectively the optimal range of concentration is $0,8-3 \mu\text{g Th/ml}$. Fe, Zr, Bi, Sb, Sn, Ce, Tl the halogen, wolframate, uranyl and sulphate ions interfere. The alkaline and alkaline-earth ions do not interfere, neither do Pb, Ag, Zn and Al.

GALEINA, UN NOU INDICATOR METALOCROMIC PENTRU DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A TORIULUI

de

I. KÉKEDY și G. BALOGH

Colorantul 4,5-dioxi-fluoreceină, denumit și galeină (C. I. 45445) în mediu acid azotic (pH 2,3) dă o colorație albastră violacee cu ionii de Th^{4+} . Combinația formată, după determinările noastre, conține galeină și toriu în raport de 1:1, are o culoare violacee și este o combinație stabilă, în mediu azotic $\log K = 4,56$. Toriul formează o combinație foarte stabilă cu complexon III (pentru ThY ; $\log K = 23,2$ [1]) astfel că și în mediu azotic descompune galeinatul de toriu, punând în libertate galeina de culoare galbenă în mediu acid. Astfel galeina se poate folosi drept indicator metalocromic la titrarea complexometrică a toriului, virajul fiind de la violaceu la galben.

Modul de lucru.

Am titrat cantități de toriu între 2—100 mg în mediu de acid azotic de pH ~ 2,3 cu complexon III 0,02 molar. La cca 100 ml de soluție se adaugă 1—2 picături de soluție saturată alcoolică de galeină și se titrează pînă la culoare galbenă. Virajul este mai ușor de observat în prezența unei cantități mici de albastru de metilen. Rezultatele sînt redată în tabelul nr. 1.

După cum se vede din datele tabelului nr. 1 dozarea se poate efectua cu rezultate satisfăcătoare. Avantajul metodei constă în posibilitatea efectuării de dozare complexometrică a toriului și în mediu puternic acid. În acest mediu sînt puține elemente care jenează dozarea, acestea sînt: Fe, Ce, Tl, Zr, Bi, U, anionii halogeni, wolframat și în exces mare sulfat.

Tabelul nr. 1

| Th luat mg | Th găsit mg | Δ mg | Δ % |
|---------------|----------------|----------------|---------------|
| 2,33 | 2,325 | -0,005 | -0,21 |
| 4,66 | 4,667 | +0,007 | +0,15 |
| 9,32 | 9,348 | +0,028 | +0,30 |
| 13,98 | 13,940 | -0,04 | -0,29 |
| 18,64 | 18,637 | -0,003 | -0,02 |
| 23,30 | 23,304 | +0,004 | +0,01 |
| 46,60 | 46,59 | -0,01 | -0,02 |
| 69,90 | 69,94 | +0,04 | +0,05 |
| 93,20 | 93,26 | +0,06 | +0,06 |

Ionii Sb(III), Sn(II) și Sn(IV) blochează indicatorul și în consecință trebuiesc eliminați. Reactivul se poate sintetiza ușor prin condensarea pirogalolului cu acid ftalic [2].

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

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

1. R. Pribil, *Complexonii în chimia analitică*. Editura Tehnică, București, 1961, p. 61.
2. A. Bayer, „Ber. dtsch. Chem. Ges.”, 4, 457 [1871].

ГАЛЕНН—НОВЫЙ МЕТАЛЛОХРОМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ДЛЯ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

(Резюме)

В азотнокислой среде, pH ~ 2,3, торий может дозироваться комплексометрически в присутствии галенна (С. I. 45445), выраж будучи от фиолетового цвета до желтого. Для увеличения контраста можно использовать метиленовую синь.

Как индикатор используется насыщенный спиртовой раствор галенна. Авторы дозировали количества тория между 2—100 мг при помощи 0,02 м комплексона III, достигнув хороших результатов (см. таблицу № 1). Мешают Fe (III), Bi, Sb (III), Sn (IV), Cl, Tl, Zr, U, из анионов — галогены, вольфраматы и, в большом избытке, — сульфат.

GALLEINE, A NEW METALLOCHROMIC INDICATOR FOR THE COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF THORIUM

(Summary)

In nitric acid medium (pH ~ 2,3) thorium can be determined complexometrically using galleine (C. I. 45445) as metallochromic indicator. At the equivalence point the colour turns from reddish violet to yellow. The colour change can be screened with methylene blue. The indicator reagent is a saturated alcoholic solution of galleine. The authors have determined 2—100 mg quantities of thorium with 0,02 molar EDTA with good results (see table nr. 1). Fe (III), Bi, Sb (III), Sn (IV), Ce, Tl, Zr, U, the halogen ions, tungstate and sulphate interfere.

DOZAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A ZIRCONIULUI CU GALEINĂ

de

L. KÉKÉDY și G. BALOGH

Colorantul 4,5 dioxifluoresceină denumit și galeină (C. I. Mordant Violet, 45445) dă reacții de culoare, respectiv de precipitare cu o serie de ioni, de aceea a fost utilizat ca reactiv pentru dozarea fotocolorimetrică a unor elemente. C e r k e s o v și B u s e v [1] menționează posibilitatea dozării fotocolorimetrică a stibiului și a bismutului precum și a altor elemente. Pînă în prezent dintre aceste posibilități s-a realizat dozarea stibiului la un $\text{pH} = 3-4$ în tampon acetic, [2] și dozarea staniului la $\text{pH} = 2-2,5$ [3]. Continuînd aceste experiențe și elaborînd dozarea plumbului [4], a bismutului [5] și a toriului [6], am constatat, că în mediu de acid azotic la un $\text{pH} \sim 2,5$ galeina reacționează asemănător și cu alți ioni între care și cu Zr(IV) , dînd o colorație violacee utilizabilă pentru dozarea fotocolorimetrică a zirconiului.

În lucrarea de față se discută condițiile de formare a substanței colorate, compoziția produsului de reacție a galeinei cu zirconiu (IV), constanta de stabilitate, coeficientul molecular de extincție, precum și sensibilitatea fotometrică a reacției de culoare. Toți acești parametri se studiază prin metode optice, și pe baza rezultatelor obținute, se dă o metodă pentru dozarea fotocolorimetrică a zirconiului cu galeină.

Ca reactiv se folosește o soluție apoasă-alcoolică (4%) de galeină 10^{-4} molară. Reactivul se prepară prin dizolvarea cantității respective de galeină ($M = 364,316$) în 40 ml de alcool etilic iar soluția rezultată se diluează cu apă la 1000 ml. Acest reactiv în mediu de acid azotic este galben și cu azotat de zirconiu dă o colorație violacee. Reacția nu este instantanee, colorația se formează în timp, maximul de extincție se poate observa abia după zece minute. După această perioadă de formare colorația, respectiv extincția, rămîne constantă. Determinările de extincție au fost efectuate cu ajutorul unui fotometru Pulfrich. Curba de absorbție a galeinatului de zirconiu la $\text{pH} = 2,3$; în mediu de HNO_3 este arătată în fig. 1.

Comparând spectrul de absorbție a galeinei [5] cu cel al galeinatlui de zirconiu, se poate stabili că determinările optice se pot efectua cu sensibilitate maximă folosind filtrul S 53.

Compoziția stoichiometrică a galeinatlui de zirconiu s-a determinat tot pe cale fotometrică. În condițiile date (mediu azotic) s-au obținut următoarele rezultate. După metoda lui Job [7] (fig. 2) s-a găsit un raport galeină : zirconiu = 0,66 = 1 : 1,5 = 2 : 3.

Cu metoda raporturilor molare [8] s-a găsit același raport, exact 1 : 1,54. (fig. 3). Din graficul nr. 3 se poate constata de asemenea că stabilitatea combinației formate nu este prea mare. Cu metoda raportului pantelor [9] am găsit că raportul cercetat este 1 : 1,64 (fig. 4).

Am obținut rezultate foarte concludente cu metoda propusă de Asmus [10] (zisă și metoda dreptelor). Din punct de vedere experimental metoda lui Asmus este identică cu metoda raportului molar iar pe baza unei ecuații deduse se reprezintă grafic reciprocul modulului de extincție al unei serii de soluții în funcție de $\frac{1}{v^n}$; unde v este volumul variabil de reactiv adăugat unei serii de soluții de zirconiu de concentrație constantă, n este raportul real al componentilor din combinația formată. Datele experimentale se reprezintă dând valori diferite lui n ; punctele se vor așeza pe o dreaptă numai în caz dacă n are valoarea care corespunde într-adevăr celei din combinație.

Din fig. 5 se poate observa că în combinație $n = 0,66$. Bazându-se pe rezultatele identice obținute prin patru metode, putem afirma că în galeinatlui de zirconiu raportul galeină : zirconiu este 2 : 3.

Determinând constanta de stabilitate a combinației tot pe cale optică, s-a găsit $\log K = 4,79$. Coeficientul molecular de extincție a galeinatlui de zirconiu este $\epsilon = 7,7 \cdot 10^3$. Sensibilitatea fotometrică a reacției de culoare după Sande 11 [11] este $0,2 \mu\text{g Zr/cm}^2$ pentru o diferență de extincție de $E = 0,01$ fotometru Pulfrich, filtru S 53.

Modul de lucru.

Dozarea zirconiului, respectiv stabilirea curbei de etalonare, se efectuează în felul următor : într-un balon cotat de 50 ml se adaugă 25 ml HNO_3 10^{-2} molar, soluția de azotat de zirconiu, 5 sau 10 ml reactiv și apă distilată pînă la semn. Se agită și după 10 minute se determină extincția soluției. Domeniul de concentrații, pentru care legea Lambert—Beer este valabilă, depinde de cantitatea de reactiv adăugat. Noi am experimentat două domenii, cu 5, respectiv 10 ml de reactiv (fig. 6).

Din curba Ringbom [12] (fig. 7) se poate stabili că domeniul optim de concentrații pentru determinări, cu 5 ml de reactiv este $0,4 - 1,4 \mu\text{g Zr/ml}$, iar cu 10 ml reactiv, este $0,6 - 2,0 \mu\text{g Zr/ml}$.

Jenează elementele care la acest pH dau reacții de culoare similare : Bi, Sb, Sn, Th, Ce, Tl, Fe, wolframatul, uraniul, ioni halogeni și sulfati.

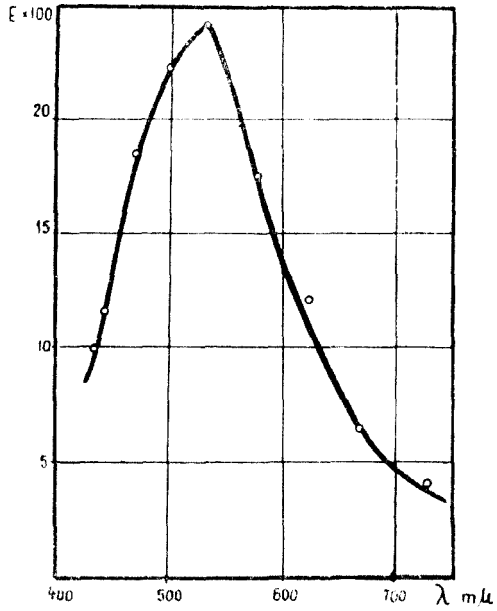


Fig. 1. Curba de absorbție a galeinatului de zirconiu în mediu de acid azotic la pH ~2,3.

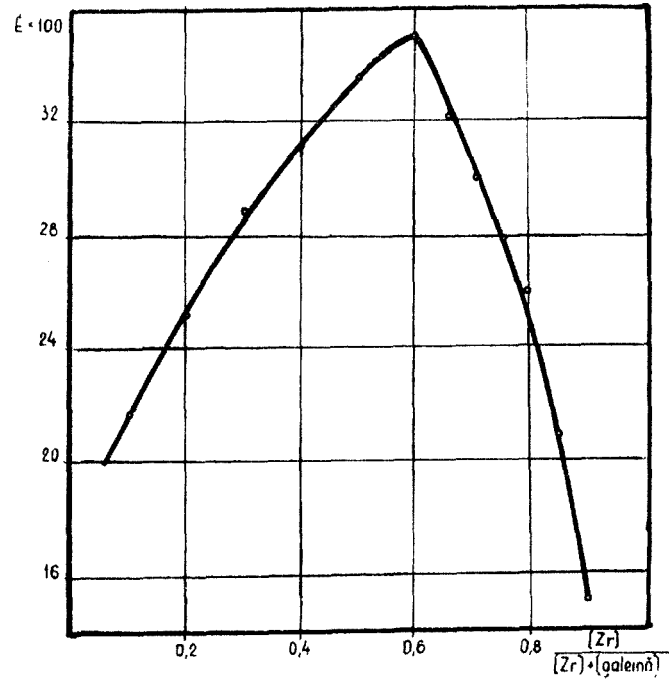


Fig. 2. Compoziția galeinatului de zirconiu după metoda variațiilor continue a lui Job, pH ~2,3 filtru S 53.

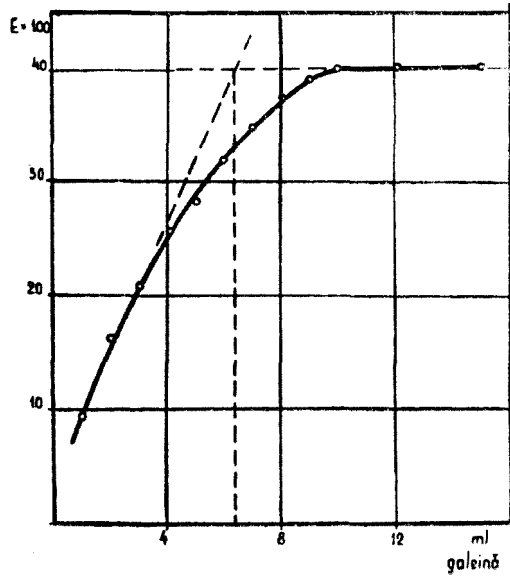


Fig. 3. Compoziția galeinatului de zirconiu după metoda raporturilor molare, pH ~ 2,3, filtru S 53.

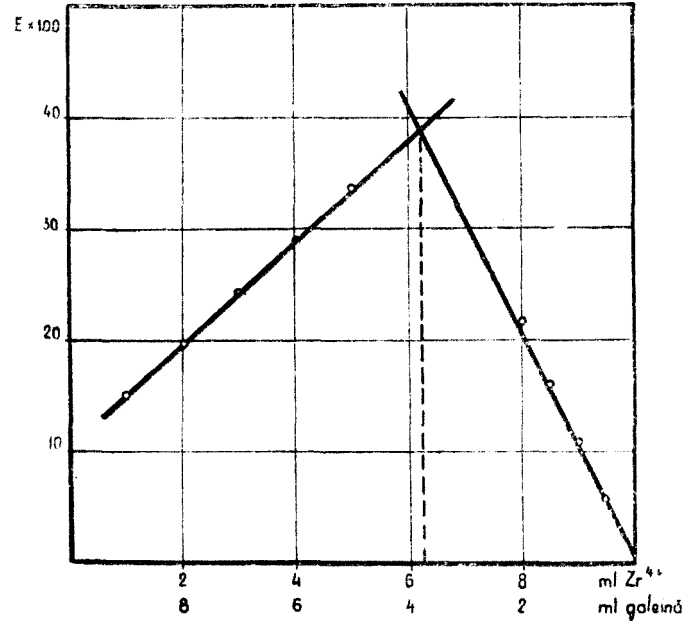


Fig. 4. Compoziția galeinatului de zirconiu după metoda raportului pantelor, pH ~ 2,3, filtru S 53.

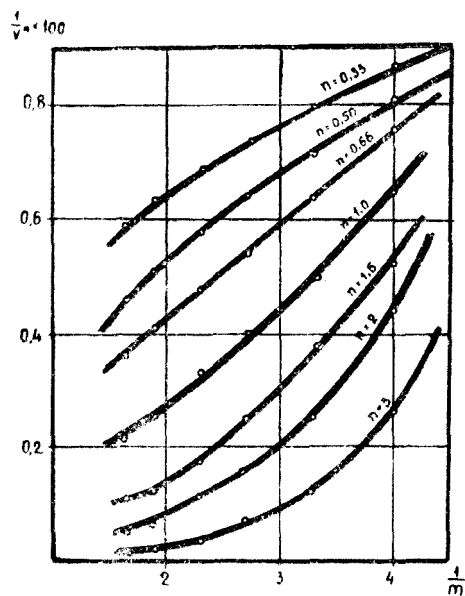


Fig. 5. Compoziția galeinatului de zirconiu după metoda dreptelor. pH ~ 2,3, filtru S 53.

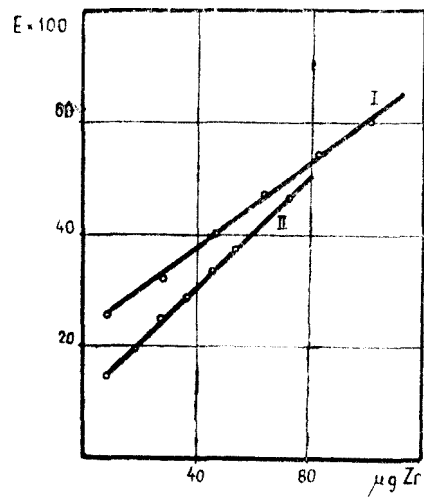


Fig. 6. Curba de etalonare.
I. cu 5 ml reactiv.
II. cu 10 ml reactiv.

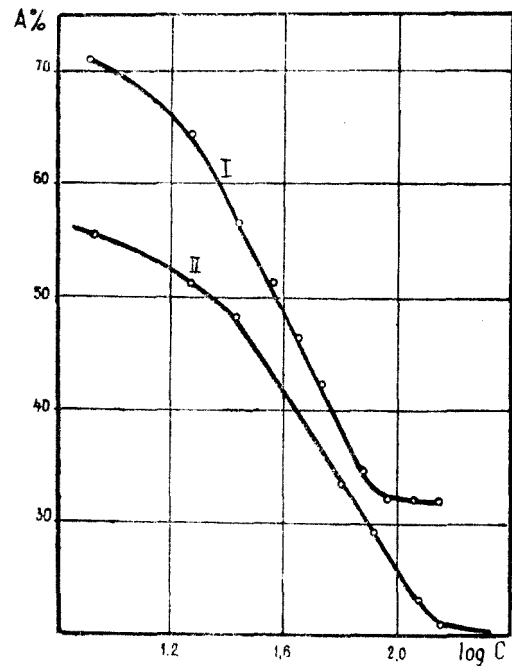


Fig. 7. Curba Ringbom pentru stabilirea intervalului optim de concentrații I. cu 5 ml. reactiv. II. cu 10 ml reactiv.

Concluzii.

1. Galeina în mediu azotic dă o colorație violacee cu zirconiu.
2. S-a determinat că în combinația formată raportul galeină : zirconiu este 2 : 3.
3. Constanta de formare a combinației este $\log K = 4,79$; iar coeficientul molecular de extincție $\varepsilon = 7,7 \cdot 10^3$.
4. Sensibilitatea fotometrică a reacției după Sandell este 0,2 μg pentru 0,01 diferență de extincție, observație vizuală cu fotometru Pulfrich, filtru S 53.
5. Colorația maximă se formează în 10 minute.
6. Determinările se efectuează cu ajutorul unei curbe de etalonare.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. Cerkesov A. J., Busev A. J., „Jurnal analiticeskoi himii”, **12**, 268 [1957].
2. Shu-Wei Pang, Ming Leiu Lu, „Hua Hsueh Hsueh Pao”, **23**, 117 [1957].
3. Wood G. A. în „Sandell E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals”. Interscience Publ. New-York, 1959, p. 867.
4. Ping-Shih Tien, Wang K., „Acta Chimica Sinica”, **24**, 407 [1958]. „Anal. Abstr.” 4242 [1959].
5. Kékedy L., Balogh G., „Studia Univ. Babeș-Bolyai Chemia” Nr. 2, 131 (1962)
6. Kékedy L., Balogh G., „Studia Univ. Babeș-Bolyai Chemia” Nr. 1, 109 (1962).
7. P. Job, Ann. Chim. **9**, 113 [1928] și **6**, 97 [1936].
8. Joe H. J., Jones A. L., „Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.”, **16**, 111 [1944]. „Z. anal. Chem.”, **129**, 181 [1949].
9. Harvey E., Manning D. L., „J. Amer. Chem. Soc.”, **72**, 4488 [1950].
10. Asmus E., „Z. anal. Chem.”, **173**, 104 [1960].
11. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publ. New-York, 1959, p. 80.
12. Ringbom A., „Z. anal. Chem.”, **115**, 332 [1958].

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ГАЛЕИНА

(Резюме)

Галени (4,5-двоксифлуоресцен; С. I. 45445) в азотнокислой среде дает реакцию цвета с цирконием, которую можно использовать при фотометрическом определении циркония. Реагент — 10^{-4} м и готовится путем растворения галени в 40 мл спирта, разбавляя затем раствор до 1 л. В азотнокислой среде, при pH приблизительно 2,3, с цирконием образуется фиолетовое соединение, в котором отношение галени : цирконий — 2:3. Постоянная образования — $\log K = 4,79$, молекулярный коэффициент экстинкции $= 7,7 \cdot 10^3$ и фотометрическая чувствительность реакции по Санделлю — 0,2 μg . $\text{Zr}^{4+}/\text{см}^2$ для разности оптической плотности $E=0,01$ (визуальное наблюдение при помощи фотометра Пульфриха, фильтр S 53).

Максимальная окраска образуется в 10 минут, производя определения на основе калибровочной кривой, следующим образом: в мерной колбе 50 мл добавляется 25 мл.

10^{-2} м HNO_3 раствор циркония, 5 или 10 мл. реагента и дистиллированная вода до метки. После не меньше 10 минут, определяется оптическая плотность. Наиболее область концентрации для определений, вычисленная из кривой Рингбома, для 5 мл. использованного реагента, — 0,4—1,4 μg Zr/мл., а для 10 мл. реагента — 0,6—2,0 μg Zr/мл. Мешают элементы, дающие при этом рН реакции подобных цветов: Bi, Sb, Sn, Th, Ce, Ti, Fe, вольфрамат, уранил, соответственно ионы галогенов и сульфаты.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM WITH GALLEINE

(S u m m a r y)

Galleine (4,5 dioxi-fluorescein C. I. 45445) in nitric acid medium gives a colour reaction with zirconium which can be used for the photometric determination of zirconium. The reagent is 10^{-4} molar and is prepared by dissolving the galleine in 40 ml ethyl alcohol than diluting the solution with water to 1 liter. In nitric acid at $\text{pH} \sim 2,3$ zirconium gives a combination of violet colour in which the ratio galleine : zirconium is 2 : 3. Its stability constant is $\log K = 4,79$, the molecular extinction coefficient ϵ is $7,7 \cdot 10^3$. The photometric sensibility of the reaction according to Sandell is $0,2 \mu\text{g}$ Zr⁴⁺/cm² for an extinction difference $E = 0,01$, Pulfrich photometer, visual observation, S 53 filter.

The maximal colour intensity develops in ten minutes and the content of zirconium is found from a calibration curve as follows: 25 ml $\text{HNO}_3 10^{-2}$ molar, the zirconium solution and 5 or 10 ml reagent are mixed in a 50 ml volumetric flask and the mixture is made up to volume with water. After ten minutes the extinction is determined. The optimal concentration range calculated from Ringbom's curve for 5 ml reagent is 0,4—1,4 μg Zr/ml and for 10 ml reagent 0,6—2,0 μg Zr/ml respectively. Interfere those ions which give similar colour reactions: Bi, Sb, Sn, Th, Ce, Ti, Fe, wolframate, uranyl respectively the halogen and sulphate ions.

DOZAREA PERMANGANOMETRICĂ A CATIONILOR (I)

O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a zincului și cadmiului după precipitarea ca $[\text{MeA}_2](\text{SCN})_2$ ($\text{A} = \text{py}$, o-fenantrolină).

de

CANDIN LITEANU și IULIU ROSTĂS

Determinarea directă cu permanganat a cationilor ce nu se mai pot oxida este exclusă în mod evident. În mod indirect există însă posibilitatea determinării cationilor, dacă se vor precipita în prealabil cu un anion simplu sau complex, care fiind reducător se poate oxida cu permanganat după o stoechiometrie cunoscută și reproductibilă în condiții de lucru nu prea pretențioase.

Dintre o serie de anioni reducători față de permanganat, ionul SCN^- sau cei complecși cu SCN^- prezintă o serie de avantaje și anume :

a) Formează combinații greu solubile, precipitate deci, cu o serie de ioni simpli sau complecși. Astfel avem CuSCN , PbOHSCN și mai ales precipitatele din clasa $[\text{M}^{\text{II}}\text{A}_2](\text{SCN})_2$, în care A este piridina, o-fenantrolină, α, α' -dipiridilul, iar $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$. Tot aici trebuie să amintim precipitatele pe care le dau o serie de ioni complecși, ca $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, etc. nu mulți cationi anorganici simpli sau complecși ($\text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$, etc.).

b) Stoechiometria reacției de titrare este foarte avantajoasă întrucât pentru 1 mol SCN^- se consumă 6 echivalenți gram de MnO_4^- , conform reacției :



Titrarea SCN^- se realizează ușor în mediu de HCl 1,5 — 2,0 n și în prezență de I_2 . Se titrează apoi cu soluție de KMnO_4 până la decolorarea soluției violet de I_2 în CCl_4 și colorarea concomitentă a soluției apoase în violet cu KMnO_4 .

Marele avantaj al acestei metode [1] față de metoda cu iodat sau bromat pe lângă inexistența pericolului de oxidare a SCN^- și cu oxigenul

din atmosferă, constă mai ales în virajul dublu la punctul de echivalență : decolorarea tetraclorurii de carbon (oxidarea I_2 la ICl) și colorarea soluției apoase (exces de $KMnO_4$).

În lucrarea de față s-a studiat posibilitatea determinării permanganometriche indirecte a ionilor Zn^{2+} și Cd^{2+} , după prealabila lor precipitare pe de o parte sub formă de $[Znpy_2](SCN)_2$, respectiv $[Cdpy_2](SCN)_2$, combinații sintetizate de H. Grossmann [2], iar pe de altă parte sub formă de $[Zn(o-fen)_2](SCN)_2$, respectiv $[Cd(o-fen)_2](SCN)_2$.

Formarea combinației greu solubile $[Znpy_2](SCN)_2$ a fost folosită atît pentru dozarea gravimetrică a Zn^{2+} [3] cît și pentru dozarea volumetric indirectă prin titrarea SCN^- , argentometric [4], iodometric [5], mercurimetric cu indicator redox [6], și cerimetric [7].

Formarea combinației greu solubile $[Cdpy_2](SCN)_2$ a fost folosită deasemenea atît pentru dozarea gravimetrică a cadmiului [8], cît și pentru dozarea volumetrică ; argentometric [9], mercurimetric cu indicator redox [6]

Formarea combinațiilor greu solubile de Zn^{2+} și Cd^{2+} cu o-fenantrolina, a fost folosită pînă în prezent numai pentru dozarea gravimetrică pentru zinc [10] și pentru cadmiu [11].

În cele ce urmează se va descrie o nouă metodă permanganometrică pentru determinarea zincului și cadmiului, bazată așa după cum s-a arătat deja, pe precipitarea lor prealabilă sub formă de $[MeA_2](SCN)_2$, în care amina A este piridina, respectiv o-fenantrolina.

Medul de lucru pentru prelucrarea precipitatelor $[Mepy_2](SCN)_2$.

Soluției care conține la 100 ml, 2,5-25 mg Zn, respectiv 2,5-25 mg Cd, i se adaugă 1 g KSCN și 1 ml piridină. Precipitatul format se lasă în pahar 10 min. apoi se filtrează astfel : cel de zinc fie prin hîrtie de filtru-bandă albastră (în pîlnie filtrantă) sau printr-un creuzet filtrant de sticlă G_1 , cel de cadmiu fie prin hîrtie de filtru-bandă albastră în pîlnie filtrantă sau printr-un creuzet filtrant de sticlă G_1 , dar pe care se găsește un strat de amidon (100 ml apă + 2 g amidon, se agită și se filtrează cca 10 ml din această suspensie). Se spală de 3-4 ori cu un volum total de 10 ml dintr-o soluție 1% de piridină și 1% KSCN, apoi cu 3 ml dintr-un amestec de alcool — eter (1:1), și se trage bine la trompă. Precipitatul se dizolvă pe filtru cu HCl 2 n și se spală bine creuzetul, tot cu o soluție de HCl 2 n. În soluția obținută (50-75 ml) se adaugă 5 ml CCl_4 și 5 picături soluție de ICl 0,5 m și se agită. CCl_4 se va colora de la început în violet (soluție de I_2), iar soluția apoasă se colorează în galben deschis. În continuare se titrează SCN^- cu $KMnO_4$, agitînd continuu. Spre sfîrșitul titrării dispare culoarea galbenă a soluției apoase și se deschide mult culoarea violetă a CCl_4 . Titrarea se difinitivează așteptînd și agitînd după fiecare picătură de $KMnO_4$ pînă la decolorarea CCl_4 și colorarea în slab roz a soluției apoase.

1 ml soluție 0,1 n de $KMnO_4$ corespunde la 0,5448 mg Zn, respectiv la 0,9368 mg Cd.

Reactivi : piridină, KSCN (solidă), $KMnO_4$ (titrul se stabilește cu $Na_2C_2O_4$ sau cu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), ICl preparată astfel : 1,75 g KIO_3 și 2,77 g KI se dizolvă în 25 ml de apă într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 20 ml

HCl conc. și 1 ml CCl_4 , apoi o soluție de 0,025 m de KIO_3 pînă la decolorarea CCl_4 . Se completează cu apă la semn.

Durata unei determinări este de aproximativ 25 minute.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

| Zn luat mg | Zn găsit mg | Diferența mg | Eroarea % | Cd luat mg | Cd găsit mg | Diferența mg | Eroarea % |
|---------------|----------------|-----------------|--------------|---------------|----------------|-----------------|--------------|
| 1,64 | 1,63 | - 0,01 | - 0,61 | 2,53 | 2,55 | + 0,02 | - 0,79 |
| | 1,63 | - 0,01 | - 0,61 | | 2,57 | + 0,04 | + 1,58 |
| 4,92 | 4,94 | + 0,02 | + 0,42 | 7,58 | 7,61 | + 0,03 | + 0,40 |
| | 4,97 | - 0,05 | + 1,02 | | 7,51 | - 0,07 | - 0,93 |
| 16,40 | 16,33 | - 0,07 | - 0,42 | 12,64 | 12,70 | + 0,06 | + 0,47 |
| | 16,35 | - 0,05 | - 0,30 | | 12,57 | - 0,07 | - 0,55 |
| 24,59 | 24,35 | - 0,24 | - 0,97 | 25,28 | 25,24 | - 0,04 | - 0,16 |
| | 24,30 | 0,30 | 1,19 | | 25,39 | + 0,11 | + 0,44 |

Modul de lucru pentru prelucrarea precipitatelor $\text{Me}(\text{o-fen})_2(\text{SCN})_2$.

Soluției care conține la 50 ml 2-16 mg Zn respectiv 2,5-13 mg Cd, i se adaugă 0,5 g KSCN ; se încălzește la 60°C , apoi i se adaugă sub agitare o soluție apoasă 2% de clorhidrat de o-fenantrolină în mic exces. Precipitatul format se lasă în pahar pînă se răcește la temperatura camerei și se filtrează prin hîrtie de filtru (în pîlnie filtrantă) pe care se găsește un strat subțire de amidon (100 ml apă + 2 g de amidon, se agită și se filtrează cca 10 ml din această suspensie). Filtratul obținut se trece încă odată prin stratul de filtrare. Precipitatul se spală apoi de 4 ori cu cîte 5 ml apă distilată și final cu 3 ml amestec de alcool și eter 1 : 1 (50% alcool, 50% eter). Precipitatul cu hîrtie de filtru se ia și se introduce într-un flacon de titrare, iar creuzetul se spală cu 75 ml HCl 2 n fierbinte. Se fierbe în flacon pînă la dizolvirea completă a precipitatului și după răcire se titrează ca în cazul precipitării sub formă de $[\text{Mepy}_2](\text{SCN})_2$. Durata unei determinări este de aproximativ 25 minute.

Tabel nr. 2

| Zn luat mg | Zn găsit mg | Diferența mg | Eroarea % | Cd luat mg | Cd găsit mg | Diferența mg | Eroarea % |
|---------------|----------------|-----------------|--------------|---------------|----------------|-----------------|--------------|
| | 1,65 | - 0,01 | - 0,61 | | 2,57 | - 0,04 | + 1,58 |
| 1,64 | 1,63 | - 0,01 | - 0,61 | 2,53 | 2,51 | - 0,02 | - 0,78 |
| | 8,13 | - 0,07 | 0,85 | | 7,65 | + 0,07 | + 0,92 |
| 8,20 | 8,10 | - 0,10 | 1,22 | 7,58 | 7,61 | + 0,03 | + 0,40 |
| | 16,30 | - 0,10 | - 0,61 | | 12,66 | - 0,02 | + 0,16 |
| 16,40 | 16,20 | - 0,20 | 1,22 | 12,64 | 12,74 | + 0,10 | + 0,79 |

Din examinarea datelor cuprinsa în cele două tabele reiese că pentru cantitățile de zinc și cadmiu arătate exactitatea metodei este practic aceeași atît pentru piridină cît și pentru o-fenantrolină, cu toate că solubilitatea

precipitatelor în acest din urmă caz este mult mai mică decât a celor cu piridină [10], [11].

În cazul precipitatelor cu piridină filtrarea este însă mai ușoară.

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

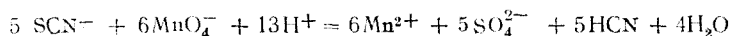
BIBLIOGRAFIE

1. Deshmukh G. S., Joshi M. K., „Z. analyt. Chem.”, **142**, 275 [1954].
2. Grossmann H., „Ber. dtsh. Chem. Ges.”, **37**, 559 [1904].
3. Spacu G., Dick J., „Bul. Soc. Științe Cluj”, **4**, 177 [1928].
4. Spacu G., Macarovicu C., „Bul. Soc. Științe Cluj”, **8**, 129 [1934].
5. Page I. A., Ames O. C., „J. Amer. Soc.”, **52**, 3093 [1930].
6. Bognár J., Sárosi Sz., „Acta Chim. Acad. Sci. Hung.”, **19**, 41 [1959].
7. Joshi M. K., „Naturwiss.”, **43**, 516 [1956].
8. Spacu G., Dick J., „Bul. Soc. Științe Cluj”, **4**, 241 [1928].
9. Ripan R., „Bul. Soc. Științe Cluj”, **2**, 211 [1924].
10. Pirtea Th., „Rev. Chimie București”, **12**, 91 [1961].
11. Pirtea Th., „Z. analyt. Chem.”, **184**, 252 [1961].

НОВЫЙ МЕТОД КОСВЕННОЙ ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЙ ДОЗИРОВКИ ЦИНКА И КАДМИЯ ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ В ВИДЕ $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$ И $[\text{Me(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$

(Резюме)

Описываются два косвенных перманганометрических метода дозировки цинка и кадмия, основанные на предварительном осаждении этих катионов в виде $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$, соответственно $[\text{Me(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$ с последующим перманганометрическим определением иона SCN^- по реакции:



Титрование SCN^- с MnO_4^- осуществляется в среде HCl 1,5—2,0 н в присутствии ICl и CCl_4 .

Точка эквивалентности легко обнаруживается двойным выражением: обесцвечиванием фиолетового раствора I_2 в CCl_4 и окрашиванием в бледно-розовый цвет водного раствора с избытком KMnO_4 .

В случае пиридина осаждение производится при обычной температуре, а в случае о-фенантролина—при 60°C .

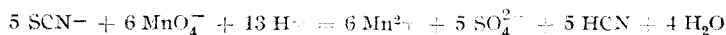
Осадок фильтруется либо на синелентовой бумаге в фильтрующей воронке, либо на стеклянном или на фарфоровом фильтре (4G), предварительно покрытом слоем крахмала.

Длительность определения, в обоих случаях, — приблизительно 25 минут.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE PERMANGANOMÉTRIQUE INDIRECT
DU ZINC ET DU CADMIUM APRÈS PRÉCIPITATION PAR $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$ ET
 $[\text{Me(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$

(Résumé)

On décrit deux méthodes permanganométriques indirectes pour le dosage du zinc et du cadmium fondées sur la précipitation préalable de ces cations sous forme de $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$ ou, respectivement, de $[\text{Me(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$, suivie de la détermination permanganométrique de l'ion SCN^- suivant la réaction



Le titrage de SCN^- avec MnO_4^- est effectué dans un milieu de HCl 1,5–2,0 n en présence de ICl et CCl_4 . Le point final est aisément décelable grâce à un double virage: décoloration de la solution violette de J_2 en CCl_4 et coloration en rose pâle de la solution aqueuse avec l'excès de KMnO_4 .

Dans le cas de la pyridine, la précipitation s'effectue à la température habituelle et, dans le cas de l'o-phénanthroline, à 60°C.

Le précipité est filtré soit sur papier à bande bleue dans un entonnoir filtrant, soit sur plaque de verre ou de porcelaine 4 G, mais après application préalable d'une couche d'amidon.

La durée d'une détermination, dans les deux cas, est d'environ 25 minutes.

IDENTIFICAREA ȘI DOZAREA CANTITATIVĂ A MICROELEMENTELOR (CUPRU, ZINC, COBALT) DIN UNELE APE MINERALE, PRIN METODA POLAROGRAFICĂ

de

LIVIU VÎRF și VASILE MAKAI

Descrierea metodei de determinare a cuprului și zincului.

În ape minerale aceste elemente se găsesc în cantități foarte mici și apele trebuie să fie îmbogățite. Această operație se poate face folosind diferite metode ca evaporarea la sec, extracția cu ditizonă sau alte substanțe organice, folosirea cationiților sau coprecipitarea. Cea mai bună metodă s-a dovedit coprecipitarea cu carbonat de calciu.

Mersul analizei.

500-1000 ml apă minerală se tratează cu carbonat de sodiu 1 n în prezență de fenolftaleină pînă la obținerea unei colorații roz persistente.

În cazul cînd apa este săracă în săruri de calciu adică nu se observă formare de precipitat, apa se va trata în prealabil cu 10 ml clorură de calciu 10% și numai pe urmă se va trece la precipitare. Se agită de mai multe ori, și se lasă în repaus peste noapte. În acest timp ionii interesați precipită cantitativ. Soluția se decantează, iar precipitatul se filtrează și se dizolvă în 10-20 ml acid clorhidric 1,5 n.

Soluția acidă se evaporază pînă la un volum de 3-5 ml și se trece cantitativ într-un balon cotate de 25 ml și după tratare cu 10 ml clorură de amoniu și 2 ml carbonat de sodiu 1 n se completează la semn cu apă distilată. Se lasă în repaus peste noapte. Cuprul și zincul trec în soluție sub formă de complecși amoniacali. Se filtrează cu ajutorul unui filtru mic uscat. 20 ml din acest filtrat se evaporă la sec și se reia cu 10 ml electrolit pentru polarografiere compus din 25 g NH_4Cl dizolvată în 200 ml NH_4OH 15-17% și care a fost diluată în balon cotate la 1000 ml. Se mai adaugă 0,3 g sulfid de sodiu uscat și 3 pic. de gelatină 1% și se polarografează între potențialele 1,3-1,6 V cu o sensibilitate a galvanometrului 1 : 5 sau 1 : 10. Curba etalon se construiește în mod obișnuit cu ajutorul soluțiilor etalon, preparate dintr-o soluție de bază ce conține 100 $\mu\text{g/ml}$ cupru respectiv zinc.

Calculul se face după formula :

$$C_{Zn,Cu} = \frac{a \cdot 10 \cdot 25 \cdot 1000}{20 q},$$

unde :

- C = concentrația cercetată exprimată în $\mu\text{g/litru}$.
- a = conținutul citit pe graficul etalonului.
- 10 = volumul soluției polarografiate în ml.
- 25 = volumul balonului cotat.
- 20 = volumul soluției luat în lucru din balon în ml.
- q = volumul apei de analizat în ml.

Întrebuințind soluția de bază menționată mai sus, s-au obținut paliere bine dezvoltate pentru ambii componenți încît măsurarea înălțimii treptelor se face în cele mai bune condițiuni

Determinarea cobaltului.

500-1000 ml apă minerală de analizat se evaporă la un volum mic, și se alcalinizează cu hidroxid de amoniu 15% în scopul îndepărtării cationilor prezenți care turbură operațiunile ulterioare. Precipitatul obținut se filtrează iar filtratul se tratează cu reactiv Ilinski/Ig α -nitroso β -naftol în 50 ml acid acetic glacial și apă pînă la 100 ml. Precipitatul roșu-brun obținut se filtrează, se calcinează ușor, se reia cu acid clorhidric conc. și apoi se îndepărtează acidul prin evaporare. Se reia cu 10 ml electrolit folosit mai sus pentru Zn și Cu și se polarografiază.

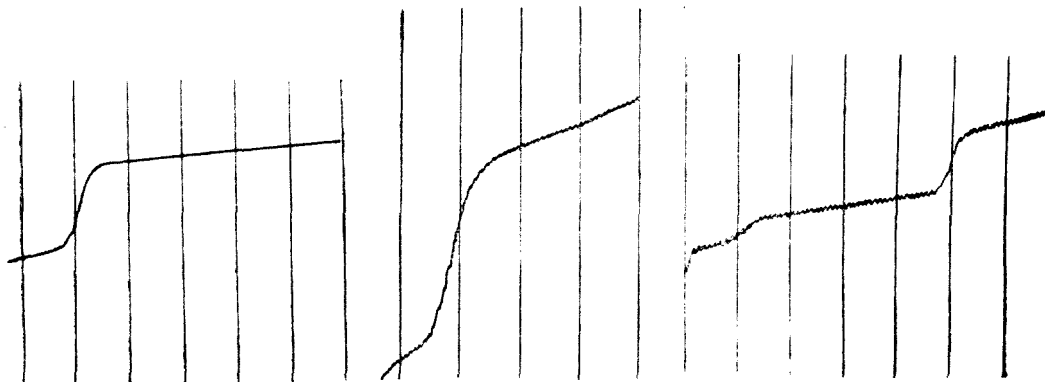


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Polarograma din fig. 1 reprezintă curba zincului dintr-o apă minerală care nu conține cupru. În fig. 2 se vede polarograma unei ape care are în compoziția sa cupru și zinc, iar fig. 3 ilustrează o polarogramă a cobaltului.

Tabelul ce urmează reprezintă rezultatele obținute cu ocazia analizei a 33 ape minerale din Covasna, Homorod-Băi și Băile Bilbor.

Tabelul nr. 1

Conținutul de Cu, Zn și Co din apele minerale analizate polarografic

| Localitatea și numele izvorului | Cu $\mu\text{g/l}$ | Zn $\mu\text{g/l}$ | Co $\mu\text{g/l}$ |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <i>I. Covasna</i> | | | |
| 1. Izvorul bicarb. II. Valea Hankó | 5,00 | 13,75 | 32,00 |
| 2. „ „ I. a. „ „ | 16,25 | 20,64 | 15,00 |
| 3. „ „ I. c. „ „ | 38,12 | 20,6 | 24,00 |
| 4. „ „ IV. „ „ | 34,37 | 20,00 | urme. |
| 5. „ „ V. „ „ | 125,00 | 28,70 | 5,60 |
| 6. „ „ X. „ „ | 62,50 | 18,12 | 13,00 |
| 7. „ „ IX. „ „ | 56,25 | 16,25 | 4,00 |
| 8. „ „ din str. Petőfi nr. 34 | 118,12 | 65,12 | 20,00 |
| 9. „ „ din str. Tóth nr. 27 | urme | 43,70 | 25,00 |
| 10. „ „ „ „ 36 | 46,87 | 18,12 | 38,00 |
| 11. „ „ Rákóczi nr. 53 | — | — | 2,60 |
| 12. „ „ „ „ 29 | 56,20 | urme | 2,50 |
| 13. „ „ sulfuros | 5,00 | 13,75 | — |
| 14. „ „ din str. Cserépgyár nr. 15 | 5,00 | 72,50 | — |
| 15. „ „ Gh. Gheorghiu-Dej | — | — | 12,50 |
| 16. „ „ Șaguna, nr. 2 | 56,27 | 30,62 | 12,50 |
| 17. „ „ Rákóczi nr. 35 | 46,87 | urme | — |
| 18. „ „ Baia de piatră nr. 17 | 46,80 | 31,37 | 37,40 |
| <i>II. Homorod-Băi</i> | | | |
| 19. Izvorul Ana — (purgativ) | 79,37 | 128,70 | 19,00 |
| 20. Izvorul nr. 2. | urme | 27,37 | 50,20 |
| 21. Bazinul de baie | 95,62 | 51,87 | — |
| 22. Izvorul Homorod | urme | 125,00 | 6,50 |
| 23. „ „ Lobogó | 62,50 | 56,20 | — |
| 24. „ „ nr. 6. | 12,50 | 13,75 | — |
| 25. „ „ Vészfarki | 103,12 | 9,37 | 6,60 |
| <i>III. Băile Bilbor</i> | | | |
| 26. Baia Dobreanu | 68,75 | 6,87 | — |
| 27. Izvorul Dobreanu | 5,00 | 13,75 | — |
| 28. „ „ Albu | 21,25 | urme | — |
| 29. „ „ Filipescu | 30,00 | urme | — |
| 30. „ „ Bici | 17,50 | urme | — |
| 31. „ „ Sașea | 5,00 | 7,50 | — |
| 32. „ „ Huruba | 5,00 | 27,37 | — |
| <i>IV. Vîrghiș</i> | | | |
| 33. Izvorul Vîrghiș | 12,50 | 30,00 | 13,00 |

Concluzie.

Datele experimentale obținute dovedesc că apele minerale din țara noastră conțin cupru, zinc și cobalt, oligoelemente indispensabile organismului uman, unele chiar în cantități apreciabile. Dată fiind marea impor-

tanță a microelementelor care se găsesc în apele noastre minerale, se pune problema studierii lor atât din punct de vedere chimic cât și din punct de vedere biologic.

Institutul pedagogic Tg. Mureș

BIBLIOGRAFIE

1. *Metodiceskoe rukovodstvo po opredeleniiu mikrokomponentov v prirodnykh vodakh pri poiskakh rudnykh mestorojdenii*. Ministerstvo gheologii i ohrani nedr. SSSR, Moscova, 1961.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ДОЗИРОВКА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (МЕДЬ, ЦИНК, КОБАЛЬТ) В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ, ПРИ ПОМОЩИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

(Резюме)

В экспериментальной части описывается использованный метод работы и результаты анализов, произведенных на 33 минеральных водах. Медь и цинк были отделены путём соосаждения с углекислым кальцием, а кобальт — посредством осаждения с реагентом Илинского.

Электролит полярографирования составлен из 25 г. NH_4Cl , растворенных в 200 мл. NH_4OH 15—17%, и впоследствии разбавленных до 1000 мл. Количество микроэлементов в изученных водах изменяется в следующих пределах:

| | |
|---------|-----------------------------|
| Медь | 5,00—125,00 $\mu\text{г/л}$ |
| Цинк | 6,87—128,70 $\mu\text{г/л}$ |
| Кобальт | 2,50—50,20 $\mu\text{г/л}$ |

Описываемый метод может быть применен и для определения этих металлов в почве и растениях.

IDENTIFICATION ET DOSAGE QUANTITATIF DES MICRO-ÉLÉMENTS (CUIVRE, ZINC, COBALT) D'EAUX MINÉRALES PAR LA MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE

(Résumé)

La partie expérimentale décrit la méthode de travail adoptée et les résultats des analyses effectuées pour 33 eaux minérales. Le cuivre et le zinc ont été séparés par coprécipitation avec du carbonate de calcium, et le cobalt par précipitation avec le réactif Iinski.

L'électrolyte de polarographie est composé de 25 g de NH_4Cl dissous dans 200 ml de NH_4OH 15—17%, dilué à 1000 ml. La quantité de microéléments varie entre les limites suivantes :

| | |
|--------|-------------------------------|
| Cuivre | 5,00—125,00 $\mu\text{g/l}$. |
| Zinc | 6,87—128,70 $\mu\text{g/l}$. |
| Cobalt | 2,50—50,20 $\mu\text{g/l}$. |

La méthode décrite se prête aussi à la détermination de ces métaux dans le sol et dans les plantes.

SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ PE HÎRTIE A IONILOR DE NICHEL, COBALT, CUPRU, CADMIU ȘI ZINC ȘI DETERMINAREA LOR CANTITATIVĂ PRIN METODA POLAROGRAFICĂ

de

LIVIU VÎRF ȘI VASILE MAKAI

Lucrarea de față are ca scop să combine două metode de analiză moderne : cromatografia pe hîrtie și polarografia. În ultimul timp cromatografia pe hîrtie a devenit o metodă foarte răspîndită datorită folosirii unei tehnici de laborator simple și posibilității de separare și identificare a unor cantități de substanțe foarte mici, cu o precizie și reproductibilitate mare.

Combinarea cromatografiei pe hîrtie cu polarografia s-a dovedit foarte avantajoasă și cu toate acestea, literatura de specialitate se ocupă foarte rar cu probleme de acest gen. Sensibilitatea metodei polarografice și posibilitatea de a lucra cu volume mici, este foarte importantă pentru dozarea polarografică a cromatogramei.

Analiza polarografică efectuată după separarea componentilor prin cromatografiere pe hîrtie, prezintă o specificitate avansată și rareori apar interferențe. Curenții limită reprezintă de obicei o funcție liniară de concentrație. Așa se explică faptul că polarografia se aplică des la rezolvarea problemelor teoretice ivite în cromatografia pe hîrtie. Pe de altă parte, cromatografia permite utilizarea polarografiei pentru analiza sistemelor complexe, a căror analiză polarografică nu ar fi posibilă fără o separare chimică prealabilă care durează mult.

I. Separarea cromatografică a ionilor.

Ionii amintiți mai sus, au fost separați de către P o l l a r d F. H. și colaboratorii săi, care propun un dezvoltant compus din alcool metilic, apă și hidroxid de amoniu (55:15:30), lucrînd pe hîrtie Whatman nr. 1 [1]. E l i s e e v a T. D. [2] pentru un amestec asemănător de cationi întrebunțează un amestec de acetonă, acid clorhidric conc. și metiln-propil-cetonă în raportul 50 : 8 : 42. Alți autori [3,4,5,6] recomandă apă, acetonă, acid clorhidric în diferite raporturi. S. V. V a e c k [7, 8, 9] întrebunțează ca dezvoltant acetonă, acid clorhidric 25%, acetil

acetonă (90 :10 :2), iar M. Sterescu și N. Keim [10] alcool butilic, acid clorhidric (85 :15).

Am încercat o serie întreagă de developanți și am ajuns la concluzia că, cele mai bune rezultate se obțin cu soluțiile care conțin acetonă, acid clorhidric, alcool etilic și apă. Fără alcool etilic zincul nu se separă de cadmiu în condițiuni optime, deoarece au viteze de migrare aproape identice. Cel mai bun developant preparat de noi are compoziția : alcool etilic 96% 2 ml, acid clorhidric ($d = 1,17$) 4 ml, apă 7 ml și se completează la 100 ml cu acetonă.

Separările au fost executate pe hîrtie de filtru circulară Scheicher Schüll Nr. 583³ și Nr. 589¹ ($\phi = 18,5$ cm) iar în cazul cromatografiei ascendente Whatman nr. 4, cu dimensiunile 26×15 cm.

Lucrînd pe hîrtie circulară, în centrul hîrtiei se descrie un cerc cu $\phi = 1$ cm, pe care apoi se depune soluția care conține componenții de separat în patru puncte simetrice. Centrul hîrtiei se perforază pentru a se putea introduce în acest punct un fitil de hîrtie de calitate identică cu hîrtia cromatografică, sau unul de bumbac spălat în prealabil cu eter. Viteza de migrare a developantului depinde de grosimea fitilului, care se alege în așa fel, ca timpul de cromatografiere să dureze 30 minute. Camera de cromatografiere se compune din două vase Petri.

În cazul că se lucrează prin metoda ascendentă, se trasează pe hîrtie la distanța de 3 cm o linie pe care se pipetează cantitatea dorită de substanță în trei puncte, se îndoaie în formă de cilindru și se coase. Se introduce în vasul de cromatografiere (vas pentru preparate anatomice 30×15 cm) în care se găsește un vas Petri care conține developantul. Pentru ca în vasul cromatografic să fie asigurată o atmosferă saturată cu developant, pe peretele acestuia se așează o hîrtie de filtru impregnată cu developant.

Întrebuințînd metodele descrise avem posibilitate să obținem în același timp mai multe cromatograme în scopul de a putea controla dacă separările au decurs în bune condițiuni și pe de altă parte, pentru a putea controla reproductibilitatea rezultatelor.

Fig. nr. 1 reprezintă fotografia unei cromatograme circulare obținută la separarea cationilor, care formează obiectul lucrării de față, luîndu-se în lucru 5 μ g metal.

În fig. nr. 2 se vede o separare cromatografică în cazul cînd au fost supuse cromatografierii cantități diferite de metal (10 μ g, 20 μ g, 30 μ g).

Fig. nr. 3 reprezintă o cromatogramă de control (10 μ g metal) în care s-au cromatografiat separat cationii din amestec, iar în punctul „a” s-a depus un amestec al lor. După cum se vede, separările decurg în cele mai bune condițiuni în toate cazurile. Deplasarea cobaltului și cuprului se poate urmări chiar în timpul cromatografierii deoarece în condițiile de lucru amintite, spoturile de cobalt sînt albastre, iar cele de cupru galbene.

După cromatografiere, cromatogramele se usucă într-un termostat sau cu ajutorul unui bec de raze infraroșii, pînă la dispariția mirosului de acid clorhidric.

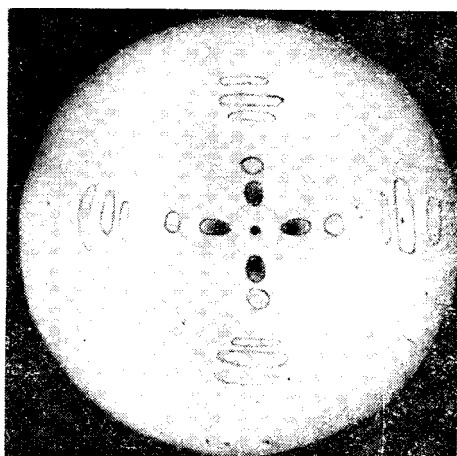


Fig. 1.

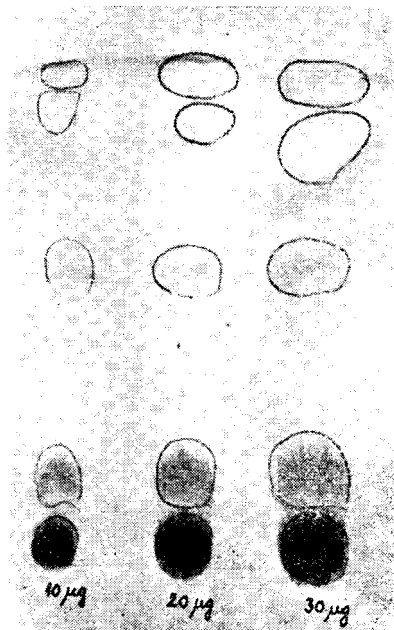


Fig. 2.

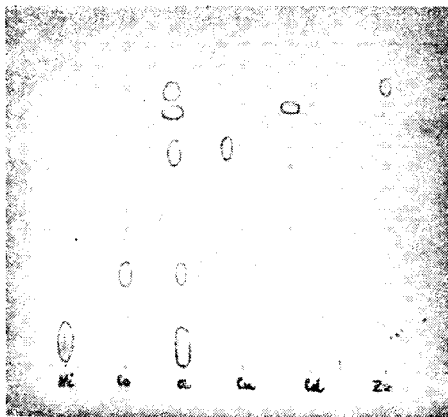


Fig. 3.

Identificarea spoturilor se face prin pulverizarea pe rînd cu ajutorul a doi reactivi :

1. dimetil-glioximă alcalinizată cu hidroxid de amoniu. (50 ml dimetil-glioximă alcoolică 1 % și 5 ml hidroxid de amoniu conc.);
2. 8-hidroxi-chinolină soluție alcoolică 1 %.

În urma pulverizării cu primul reactiv, spoturile se colorează în felul următor : cel de nichel în roșu, de cobalt în brun și cel de cupru în verde.

După ce hîrtia este aproape uscată, se tratează cu reactivul amintit mai sus, preparat din 8-oxi-chinolină, tot prin pulverizare. Spoturile lăsate de cadmiu și zinc, se vor colora în galben.

Sub influența razelor ultraviolete, conturul spoturilor devine și mai vizibil, iar decuparea lor nu va produce nici o dificultate.

Zincul și cadmiul produc o luminiscență puternică, iar ceilalți cationi de pe cromatogramă una mai slabă.

II. Determinarea cantitativă polarografică a ionilor de pe spoturi.

După modul de determinare, procedeele cantitative folosite în cromatografia pe hîrtie, pot fi împărțite în metode directe și indirecte.

Din prima categorie fac parte metodele prin care se determină lungimea, aria, densitatea optică, conductibilitatea, fluorescența, radioactivitatea spoturilor etc. În afară de acestea, spoturile pot fi titrate sau polarografiate direct pe hîrtie [18].

Metodele indirecte recurg la extragerea spoturilor separate prin eluare, sau se calcinează, după ce se determină cantitativ colorimetric, polarografic, conductometric etc.

Printre lucrările cele mai importante care se ocupă cu determinarea polarografică a cationilor separați cromatografic le amintim pe cele elaborate de Lewis și Griffiths [4], Arden [11], Lacourt [12] și alții [13, 14, 15, 16, 17].

În lucrarea de față noi am întrebuițat metoda calcinării, cu ajutorul căreia am obținut rezultatele cele mai exacte.

După decuparea spoturilor, acestea se calcinează cu atenție pînă la arderea completă a substanțelor organice și a cărbunelui care provine din hîrtie. Reziduul se tratează cu 1 ml acid clorhidric conc. și se evaporă pe baie de apă la sec. Substanța rezultată se dizolvă în 10 ml electrolit pentru polarografiere și se polarografiază. Electrolitul întrebuițat este o soluție 1 n. NH_4OH + 1 n. NH_4Cl .

Sensibilitatea galvanometrului a fost stabilită la 1 : 7 în cazul polarografierii ionilor bivalenți de Ni, Co, Cd, Zn și la 1 : 5 pentru Cu. Determinările au fost executate constant la o diferență de potențial de 4 V, iar timpul de picurare a Hg a fost = 3,5 sec.

Pentru a putea controla exactitatea metodei în primul rînd s-au polarografiat soluții standard care conțineau exact 10, 20, 30 μg din fiecare metal și s-a măsurat înălțimea treptei polarografice. Pe urmă s-au depus pe hîrtia cromatografică aceleași cantități, și după operațiile des-

crise (cromatografiere, decupare, calcinare, etc.) în urma polarografierii s-au obținut trepte cu înălțimi foarte apropiate.

Tabелul ce urmează reflectă că metoda cromatografică poate fi combinată în condiții satisfăcătoare cu metoda polarografică.

Tabелul nr. 1

| Ionul cercetat | Cantitatea de met. din sol. de bază μg | Cantitatea de met. obț. din spoturi. μg | Diferența | Eroarea % | Observații |
|------------------|---|--|-----------|-----------|------------|
| Ni ²⁺ | 10 | 10 | 0 | 0 | |
| | 20 | 20,10 | +0,10 | +0,50 | |
| | 30 | 30,55 | +0,55 | +1,08 | |
| Co ²⁺ | 10 | 10,08 | +0,08 | +0,80 | |
| | 20 | 19,82 | +0,18 | -0,90 | |
| | 30 | 29,49 | -0,51 | -1,07 | |
| Cu ²⁺ | 10 | 10,00 | 0 | | |
| | 20 | 19,42 | -0,58 | -2,06 | |
| | 30 | 30,00 | 0 | 0 | |
| Cd ²⁺ | 10 | 10,00 | 0 | 0 | |
| | 20 | 20,11 | +0,11 | +0,55 | |
| | 30 | 30,29 | 30,29 | +0,90 | |
| Zn ²⁺ | 10 | 9,81 | -0,19 | -1,90 | |
| | 20 | 20,46 | +0,46 | +2,03 | |
| | 20 | 30,00 | 0 | 0 | |

Institutul pedagogic Ig. Mureș

BIBLIOGRAFIE

- Pollard F. H., Banister H. I., Geary W. J., „H. Chromatogr.”, **2**, 312 [1959].
- G. D. Eliseeva, „Trudî komissii po anal. him.”, Izd. A. N. SSSR, **6**, 439 [1955].
- Burstall F. H., Davies G. R., „J. Chem. Soc.” (London), **1950**, 516.
- Lewis J. A., Griffiths J. M., „Analyst.”, **76**, 388 [1951].
- Majundar A. K., Chakrabarti M. M., „Anal. Chim. Acta”, **17**, 415 [1957].
- Choclova O. I., „Apt. Delo.”, **3**, 17 [1954].
- Vaeck S. V., „Nature” (London), **172**, 213 [1953].
- Vaeck S. V., „Anal. Chim. Acta”, **10**, 48 [1954].
- Vaeck S. V., „Anal. Chim. Acta”, **12**, 443 [1955].
- Sterescu M., Keim N., „Rev. de Chimie”, **6**, 328 [1958].
- Arden T. V., Burstall F. H., Linstead R. P., „J. Chem. Soc.” (London), **1949**, 313.
- Jacourt A., Sommereyus G., Saete J., „Mikrochem. Ver. Mikrochim. Acta”, **38**, 348 [1951].
- Davies R. L., „Nature” (London), **163**, 843 [1951].
- Kemula W., „Roczn. Chem.”, **26**, 696 [1952].
- Pechan Z., Kaláb D., Palecek E., „Pharmazie”, **10**, 526 [1955].
- Kaláb D., „Pharmazie”, **10**, 528 [1955].
- Kaláb D., Franek F., „Pharmazie”, **10**, 31 [1955].
- Pechan Z., Kaláb D., „Pharmazie”, **10**, 526 [1955].

19. Nășcuțiu T., *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice*, Ed. Acad. R.P.R., 1961.
20. Hais I. M., Macek K., *Cromatografia pe hîrtie*, Ed. tehnică, București, 1960.
21. Brezina M., Zumann P., *Die Polarographie in der Medizin*, „Biochemie und Pharmazie“, Leipzig, Akad. Verlag, 1956.

БУМАЖНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} Zn^{2+} И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Резюме)

Авторы предлагают хроматографическое отделение ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} , с последующим количественным полярографическим определением соответствующих ионов. В этом случае, сочетание обоих методов приводит к хорошим результатам, без употребления чисто химических методов. Работалось на фильтровальной бумаге разных качеств. В качестве проявителя была использована смесь, составленная из 4 мл. HCl ($d = 1,17$), 7 мл H_2O , 2 мл C_2H_5-OH , всё разбавленное ацетоном до 100 мл. Реагент, использованный для открытия ионов по цвету и в УФ свете, составлен из двух частей:

1. Диметилглиоксим, ощелачиваемый гидрооксидом аммония.

2. 8 гидроксibenзопиридин в 1% -ом спиртовом растворе.

После открытия ионов пятна вырезаются, тщательно прокаливаются, растворяются в концентрированной HCl и, после испарения досуха, растворяются полярографирующим электролитом и полярографируются.

LA SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE SUR PAPIER DES IONS DE Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ET Zn^{2+} ET LEUR DÉTERMINATION QUANTITATIVE PAR LA MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE

(Résumé)

Dans le cas des deux opérations successives ci-dessus, la combinaison des deux méthodes donne de bons résultats, sans qu'on ait à employer de méthodes purement chimiques. On a opéré sur du papier filtre de qualités différentes. Pour le développant on a employé un mélange constitué de 4 ml HCl ($d = 1,17$), 7 ml H_2O , 2 ml C_2H_5-OH , dilué à 100 ml avec de l'acétone. Le réactif employé pour l'identification par la couleur ou à la lumière U.V. est composé de 2 parties :

1. Diméthyle-glyoxime alcalinisée à l'hydroxyde d'ammonium.

2. 8 hydroxy-quinoléine solution alcoolique 1%.

Les spots sont identifiés, puis découpés, calcinés attentivement, dissous dans HCl concentré et, après évaporation à sec, on reprend à l'électrolyte de polarographie et l'on polarographie.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL MICRO- ȘI SEMIMICROANALIZEI APELOR MINERALE (I)

de

GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU ȘI ELVIRA DUMBRAVĂ

În analiza apelor minerale, deosebit de important pentru caracterizarea noilor izvoare descoperite și pentru urmărirea variației în compoziție a celor cunoscute, se întrebuițează, în mod curent, metode macrochimice extrem de laborioase, care fac ca o analiză completă să dureze săptămîni și chiar luni de zile. De aceea ne-am propus să studiem posibilitatea aplicării, în acest domeniu, a micro- și semimicroanalizei, ale cărei avantaje incontestabile sînt prea bine cunoscute.

În nota de față ne propunem să studiem cîteva micro- și semimicro-metode pentru determinarea ionilor Na^+ , K^+ , F^- și I^- .

1. Determinarea ionului Na^+ .

Pentru dozarea ionului Na^+ în diverse medii, au fost propuse o serie de metode: gravimetrice, titrimetrice și colorimetrice.

Astfel:

A. Blanchetière [1] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-magneziu-sodiu, determinarea făcîndu-se gravimetric, titrimetric sau colorimetric.

E. Kahane [22] modifică reactivul Blanchetière, adăugînd 500 ml alcool de 90° la 500 ml soluție reactiv, în scopul micșorării solubilității precipitatului.

H. K. Barrenscheen și I. Messiner [2] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, utilizînd reactivul Barber-Kolthoff [4]. Determinarea se face colorimetric, cu ferocianură de potasiu.

M. Botezatu [3] precipită sodiul tot sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, utilizînd reactivul Barber-Kolthoff, adîționat în prealabil cu alcool (300 ml alcool la un volum de 200 ml soluție). Determinarea se face colorimetric, cu pirocatehină.

W. R. Wiggins și Gh. E. Wood [34] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, și după reducere, titrează cationul uranos cu KMnO_4 .

Barber-Kolthoff [4], studiind precipitarea sodiului sub formă de acetat triplu, arată că această precipitare este interferată de : litiu, potasiu, acid fosforic, acid oxalic și tartric. Potasiul este eliminat cu perchlorat de amoniu, litiul cu fluorură de amoniu, iar acidul fosforic prin insolubilizarea în apă a fosfatului de uranil format.

McCance-Shipp [7] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de zinc-uranil-sodiu, în mediu alcoolic de 50%, determinarea făcându-se colorimetric, cu ferocianură de potasiu.

Weinbach [33] precipită sodiul ca acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, determinarea făcându-se titrimetric, cu NaOH.

Gh. Ghimicescu și A. Kapri [13] precipită sodiul din sânge sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, în mediu puternic alcoolic, determinarea făcându-se colorimetric, cu ferocianură de potasiu.

Pentru determinarea ionului Na^+ din ape minerale, se propune tehnica de mai jos [14], care se bazează pe următoarele :

— Precipitarea Na^+ se face sub formă de acetat triplu de magneziu-uranil-sodiu, utilizându-se un reactiv magneziu-uranilic hidroalcoolic puternic (80%), care permite o precipitare cantitativă a acestuia.

M. Botezatu [3] utilizează reactivul Barber-Kolthoff — soluție hidroalcoolică 60%, iar E. Kahane [22], reactivul Blanchetière hidroalcoolic 45%.

Indepărtarea substanțelor interferente se face după Barber-Kolthoff [4] și anume : potasiul cu perchlorat de amoniu și acidul fosforic prin insolubilizarea în apă a fosfatului de uranil format.

— Dozarea Na^+ se face indirect, determinându-se colorimetric gruparea uranică cu ferocianură de potasiu, după M. Tissier și H. Benard [32].

Reactivi necesari.

1. Reactivul uranic. Se fac două soluții :

a) Se solvă pe baia marie 10 g acetat de uranil în 50 ml apă distilată, la care se adaugă 2 ml acid acetic glacial.

b) Se solvă pe baia marie 30 g acetat de magneziu în 50 ml apă distilată, la care se adaugă 1 ml acid acetic glacial.

Se amestecă soluțiile a și b; calde fiind, se răcesc; se adaugă 400 ml alcool de 96°; se lasă în repaus câteva ore și se filtrează (îndepărtarea impurităților de sodiu). Se conservă în sticle brune.

Recuperarea resturilor de acetat de uranil utilizat, se face după indicațiile date de E. Kahane [22].

2. Alcool de 96° saturat cu sare triplă de acetat de magneziu-uranil-sodiu, precipitat, cum se arată mai jos, la tehnica de lucru : se agită o cantitate oarecare de alcool de 96° cu puțină sare triplă și după câteva ore de repaus se decantează licoarea limpede ce este eventual și filtrată.

3. Soluție de ferocianură de potasiu — 20%.

4. Soluție de perclorat de amoniu — 5%.

5. Soluție etalon de NaCl, pentru prepararea etalonului necesar în cazul folosirii colorimetrului Duboseq sau pentru trasarea curbei de etalonare în cazul folosirii fotocolorimetrului: 0,5128 g NaCl p. a. calcinată la roș-închis, la flacăra unei lămpi de spirt, se solvă la 1000 ml apă distilată; 1 ml din această soluție corespunde la 0,20 mg Na⁺. Din această soluție se fac apoi diluțiile necesare.

Tehnica de lucru. Într-o eprubetă de centrifugă se pun 5 ml apă de analizat, se adaugă exact 5 ml soluție perclorat de amoniu 5%, se lasă în repaus circa 30 de minute și se centrifughează (îndepărtarea ionului K⁺). În cazul apelor bogate în ion Na⁺ se diluează în prealabil, astfel încît ionul Na⁺ să nu depășească 0,20 mg pe ml soluție.

Din lichidul clar, centrifugat, se ia 0,2—1,0 ml, ceea ce reprezintă 0,1—0,5 ml apă de analizat, se aduce într-o eprubetă de centrifugă, se adaugă 10 ml reactiv magneziu-uranilic și se omogenizează cu ajutorul unei baghete care este apoi spălată deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 2 ml reactiv magneziu-uranilic. Se lasă în repaus 30 de minute, după care se centrifughează, decantîndu-se licoarea clară de deasupra precipitatului de sare triplă de acetat de uranil-magneziu-sodiu format. Se spală precipitatul de două ori cu cîte 3 ml alcool saturat cu sare triplă (reactivul 2), centrifugîndu-se și decantîndu-se de fiecare dată licoarea limpede de deasupra precipitatului.

La precipitatul din eprubeta de centrifugă se adaugă 4—5 ml apă distilată, cînd se va solvi numai sarea triplă de acetat de uranil-zinc-sodiu, fosfatul de uranil coprecipitat fiind insolubil (eliminarea fosfaților). Se agită bine cu o baghetă, care este spălată apoi deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 1 ml apă distilată, se centrifughează și se decantează soluția limpede într-un balonaș jojat de 50 ml, se repetă această operație de trei ori, după care se completează la semn cu apă distilată. Se omogenizează și se ia din această soluție 10 ml, se aduc într-un alt balon jojat de 50 ml, se adaugă 0,5 ml acid acetic glacial, 1 ml soluție de ferocianură de potasiu 20%, se completează la semn cu apă distilată, se omogenizează și se colorimetrează, folosindu-se un colorimetru oarecare.

Sensibilitatea metodei: 10 gama în proba de lucru.

Eroarea medie $\leq \pm 1\%$.

Pentru fotocolorimetrul „Dr. B. Lange, model VII”, folosind cuva de 10 ml, curba de etalonare, fără filtru, este cea de mai jos.

Rezultatul citit pe curbă (gama Na⁺) se raportează apoi la g_{100}^0 , exprimîndu-se, cînd este vorba de stabilit bilanțul mineral, în $g \text{ } ^0/_{100}$ milimoli $\left(\frac{g \text{ } ^0/_{100} \times 1000}{\text{greut. atom.}} = \frac{g \text{ } ^0/_{100} \times 1000}{23} \right)$, milivali sau miliechivalenți $\left(\frac{g \text{ } ^0/_{100} \times 1000}{\text{Echiv. g}} = \frac{g \text{ } ^0/_{100} \times 1000}{23} \right)$ și procente milivali care se calculează raportîndu-se milivalii de Na⁺ la suma milivalilor tuturor cationilor prezenți în apa analizată.

În mod curent, cînd interesează numai ionul Na^+ , rezultatul se exprimă în g $^0/_{100}$ sau mai bine în miliechivalenți.

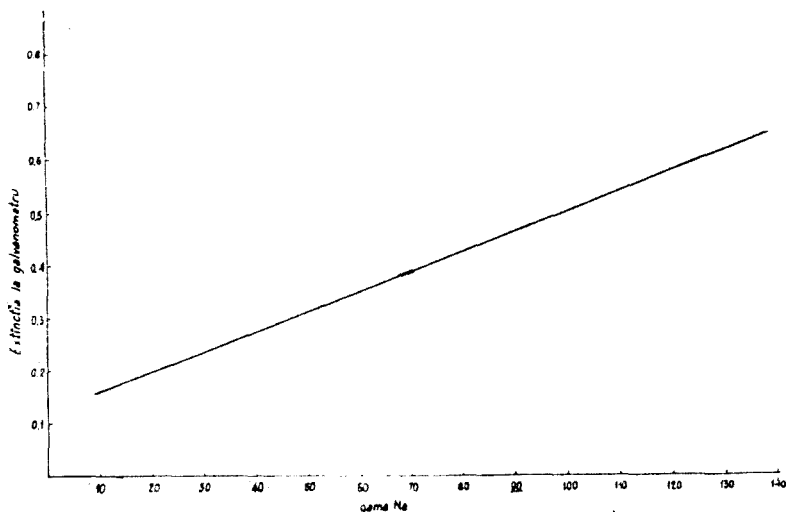


Fig. 1. Curba de etalonare la fotocolorimetrul Lange-VII pentru determinarea colorimetrică a ionului Na^+ (cuva 10 ml) fără filtru.

Verificarea tehnicii de mai sus s-a făcut pe apă minerală, cu sau fără adaus de etalon, rezultatele fiind consemnate în tabelul nr. 1 de mai jos :

Tabelul nr. 1

| Nr. crt. | Na^+ conținut de probă gama | Na^+ adăugat gama | Na^+ găsit gama | Diferența ($a - b$) | Erroarea $^0/_{100}$ |
|----------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 55,00 | 100,00 | 156,50 | 101,50 | +1,50 |
| 2 | 55,00 | 150,00 | 203,00 | 148,00 | -1,30 |
| 3 | 55,00 | 200,00 | 258,00 | 203,00 | +1,50 |
| 4 | 55,00 | 250,00 | 304,50 | 249,50 | -0,20 |
| 5 | 116,00 | 50,00 | 165,50 | 49,50 | -1,00 |
| 6 | 116,00 | 100,00 | 215,00 | 99,00 | -1,00 |
| 7 | 116,00 | 150,00 | 266,00 | 0 | 0 |
| 8 | 116,00 | 150,00 | 265,00 | 149 | -0,70 |

II. Determinarea ionului K^+ .

Pentru determinarea ionului K^+ în diverse medii, au fost propuse foarte numeroase metode: gravimetrice, titrimetrice și colorimetrice, cea mai mare parte dintre ele bazîndu-se pe precipitarea acestuia sub formă de cobaltinitrit de sodiu și potasiu.

Astfel :

M. R a p p a p o r t [28], după precipitarea potasiului ca cobaltinitrit sodico-potasic, oxidează gruparea NO_2 cu sulfat ceric și retitreează excesul acestuia cu tiosulfat de sodiu, iar L. e u l i e r—V e l l u z—G o i f f o n [25] determină gruparea NO_2 iodometric. K r a m m e r—T i s d a l [23] titreează cobaltinitritul sodico-potasic cu KMnO_4 .

B r e h—G a e b l e r [5] precipită potasiul sub formă de cobaltinitrit de argint și potasiu, determinînd cobaltul colorimetric cu NH_4SCN sau titrînd cobaltinitritul cu KMnO_4 .

M o u s s e r o n [26] precipită potasiul ca cobaltinitrit sodico-potasic, determinînd gruparea NO_2 colorimetric cu antipirină, în mediu de acid sulfuric.

G h. G h i m i e s c u [15] precipită potasiul sub formă de cobaltinitrit sodico-potasic, în condiții optime studiate, determinînd gruparea NO_2^- colorimetric cu salipirină acetică.

G h. G h i m i e s c u și C a m e l i a G h i m i e s c u [16] precipită potasiul tot sub formă de cobaltinitrit sodico-potasic, oxidînd gruparea NO_2^- pusă în libertate cu KMnO_4 la cald, în condiții optime studiate, al cărui exces este determinat iodometric.

P a s t e u r—R e b o u l [27] precipită K^+ sub formă de bitartrat, pe care-l determină gravimetric, iar L. S e m i c h o n, M. F l a n g y, M. L a m a z o n—B e t b e n d e r [30] precipită K^+ ca perclorat, pe care-l determină de asemenea gravimetric.

Dintre metodele studiate pentru dozarea K^+ în ape minerale, se propune tehnica dată de noi pentru sînge [16], prelucrată și adaptată pentru apele minerale, bazată pe precipitarea acestuia sub formă de cobaltinitrit sodico-potasic, oxidarea grupei NO_2 cu KMnO_4 și determinarea iodometrică a excesului de KMnO_4 .

Reactivi necesari.

1. Reactivul cobaltinitros (după K r a m e r—T i s d a l).

Soluția a : 20 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ cristalizat p.a. se dizolvă în 50 ml apă distilată și se adaugă 1 ml acid acetic glacial.

Soluția b : 120 g NaNO_2 p.a. se dizolvă în 180 ml apă distilată.

La totalitatea soluției a se adaugă 210 ml din soluția b și se trece un curent de aer, cu ajutorul trompei de vid, pînă la eliminarea oxizilor de azot produși. Reactivul astfel preparat se păstrează în flacoane bine închise.

2. Soluție apoasă de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 1%.

3. Soluție apoasă de Na_3PO_4 — 5%.

4. Acid acetic glacial p. a.

5. Soluție de acid sulfuric — 10%.

6. Soluție apoasă de Na_2CO_3 — 10%, adiționată cu cîteva picături de NaOH soluție saturată, pentru a se evita formarea de bicarbonat.

7. KMnO_4 — 0,02 N.

8. Soluție H_2SO_4 — 20%.

9. Soluție KI — 10%.

10. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,01 N.

11. Sol. amidon 1%.

Tehnica de lucru. Într-o eprubetă de centrifugă se pun 5 ml apă de analizat, debarasată în prealabil de SH_2 prin barbotarea unui curent de hidrogen produs într-un aparat Kipp; se adaugă exact 5 ml Na_2CO_3 — 10%, se omogenizează și se centrifughează (eliminarea Ca^{2+} și Mg^{2+}). Din lichidul perfect limpede se ia 4 ml (2 ml apă inițială), se aduce într-o altă eprubetă de centrifugă, se adaugă 0,5 ml acid acetic glacial și 5 ml reactiv cobalt-nitros. Se agită cu o baghetă care este spălată deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 1 ml apă distilată. Se lasă în repaus 45 de minute, după care se centrifughează la 1300—1500 ture, circa 30 de minute. Cu ajutorul unui tub capilar curbat la extremitate, adaptat la trompa de vid, se absoarbe cu precauție lichidul de deasupra precipitatului centrifugat până nu mai rămâne decât circa 0,3 ml lichid (se va evita pe cât posibil agitarea precipitatului). Se adaugă 3 ml soluție de sulfat de aluminiu 1%, circular și în lungul pereților eprubetei de centrifugă, de jos în sus (de la suprafața precipitatului spre partea superioară a eprubetei). Se centrifughează circa 5 minute și se elimină apa de spălare, așa cum s-a arătat mai sus. Se repetă această operație de spălare de trei ori.

Pentru evitarea agitării precipitatului în timpul spălării, se ține eprubeta de centrifugă în mîna stîngă, aproape orizontal, și cu mîna dreaptă, în care se ține tubul capilar, se adaugă soluție de sulfat de aluminiu, așa cum s-a arătat mai sus.

După eliminarea ultimei ape de spălare, se adaugă la precipitatul de cobaltinitrit sodico-potasic format, 3 ml fosfat trisodic 5%, se agită energic precipitatul cu o baghetă care este spălată deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 1 ml apă distilată, se încălzește în interiorul unei băi marie în fierbere timp de câteva minute și se centrifughează circa 5 minute.

Lichidul clar de deasupra precipitatului de fosfat de cobalt format, care conține gruparea NO_2 , se aduce într-un balonaș cotat de 20 ml. Se reia precipitatul de fosfat de cobalt de trei ori cu câte 3 ml fosfat trisodic 5%, așa cum s-a arătat mai sus, aducîndu-se de fiecare dată lichidele clare de centrifugare în același balonaș cotat de 20 ml.

După completarea la semn cu apă distilată, se ia din această soluție 5 ml (1 ml apă minerală inițială), se aduce într-un Erlenmeyer de capacitate circa 50 ml, se adaugă 5 ml KMnO_4 , 0,02 N, 5 ml H_2SO_4 20% și se încălzește pe o baie marie în fierbere timp de 5 minute, iar după răcire se adaugă 5 ml KI 10%, se lasă la întuneric timp de 3 minute, după care se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N, în prezența amidonului ca indicator.

1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N = 0,065 mg K^+

Calcul : $(2N - n) \times f \times 0,065 = \text{g } \text{K}^+ \text{ } \%$

Se poate exprima rezultatul, ca și în cazul Na^+ , în milimoli, milivali și în procente milivali.

unde :

$N = \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,01 N utilizat la titrarea celor 5 ml KMnO_4 - 0,02 N

$n = \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,01 N utilizat la titrarea probei de analizat

$f = \text{factorul soluției de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,01 N.

Sensibilitatea metodei : 20 gama în probă.

Eroarea medie $\leq \pm 1 \%$.

Verificarea tehnicii de mai sus s-a făcut pe apă minerală, cu sau fără adaus de etalon, rezultatele fiind consemnate în tabelul nr. 2 de mai jos :

Tabelul nr. 2

| Nr. crt. | K ⁺ conținut în probă gama | K ⁺ adăugat gama | K ⁺ găsit gama | Diferențe (a-b) | Eroarea % |
|----------|--|--------------------------------|------------------------------|--------------------|-----------|
| 1 | 55,60 | 50,00 | 106,30 | 50,70 | +1,40 |
| 2 | 55,60 | 100,00 | 157,00 | 101,40 | +1,40 |
| 3 | 55,60 | 150,00 | 206,40 | 150,80 | +0,50 |
| 4 | 55,60 | 200,00 | 256,00 | 200,40 | +0,20 |
| 5 | 145,86 | 50,00 | 196,00 | 50,14 | +0,28 |
| 6 | 145,86 | 50,00 | 196,50 | 50,64 | +1,28 |
| 7 | 145,86 | 100,00 | 245,00 | 99,14 | -0,86 |
| 8 | 145,86 | 100,00 | 245,20 | 99,34 | -0,66 |

III. Determinarea ionului F⁻.

Pentru determinarea ionului F⁻ există o serie de metode : spectrofotometrice, potențiometrice, colorimetrice și titrimetice dintre care metodele colorimetrice și titrimetice sînt cele mai frecvent folosite.

Metodele colorimetrice se bazează pe decolorarea de către fluor a diverselor combinații complexe pe care le formează ionii unor metale grele (Fe²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Th⁴⁺) cu unele substanțe ca : sulfocianurile, acidul ascorbic, alizarinsulfonatul de sodiu etc.

Metodele titrimetrice se bazează pe titrarea ionului F⁻ cu Th(NO₃)₄ în prezența alizarinsulfonatului de sodiu ca indicator. Dintre acestea metodele bazate pe titrarea distilatului fluorului prezintă avantajul izolării acestuia de o serie de electroliți interferenți. Aceste metode sînt influențate de o serie de factori, dintre care o deosebită importanță prezintă pH-ul mediului de titrare și temperatura de distilare.

Numeroși cercetători au căutat să stabilească valoarea optimă a pH-ului mediu de titrare, cît și a temperaturii de distilare, valori care variază de la autor la autor ; 2,9-3,5 pentru pH și 126—135/C pentru temperatura de distilare.

Astfel :

W.W.Haskins și C.A.Ferris [21] stabilesc ca valoare optimă pentru pH cifra 3,5, în timp ce R.J.Rowley, J.C.Grier și R.L. Persons [29], stabilesc această cifră între 2,9 și 3,1, iar Fellemberg [12], în corijarea pH-ului mediului de titrare, nu ține cont de o valoare optimă a acestuia.

Pentru obținerea pH-ului optim se utilizează un amestec tampon constituit din hidroxid de sodiu și acid monocloracetic sau amoniac și acid acetic.

Korenman [24] arată că o singură picătură dintr-o soluție de NaOH 0,06 N influențează foarte mult titrarea fluorului.

În ceea ce privește temperatura de distilare, F e l l e m b e r g [12] indică temperatura de 126°C, în timp ce A.L.W a l d o și R.E.Z i p f [36] indică această temperatură între 130 și 133°C.

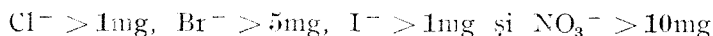
C o s t a c h e C o r n e l i a și B r o s z M a g d a [9], într-un studiu comparativ a câtorva metode de dozare a fluorului în ape potabile: metoda C i r k o v [10] (titrarea directă a fluorului în ape cu nitrat de thoriu în prezența alizarinsulfonatului de sodiu ca indicator), metoda G a b o v i c i [19] (decolorarea lacului zirconalizarină) și metoda S h e r A r o n (utilizează aluminona), recomandă metoda C i r k o v, a cărei eroare ar varia între 3 și 10%.

Rezultatele obținute cu această metodă pot fi însă influențate de o serie de electroliți existenți în ape (Cl^- , Br^- , I^- și NO_3^-), ca urmare a faptului că titrarea se efectuează direct în proba de analizat. În plus, nu se ține cont de valoarea optimă a pH-ului mediului de titrare, care după cum vom vedea, joacă un rol deosebit de important în obținerea de rezultate corecte.

P. S o o s, S e l é n y i S u s a n a și S z ö e s I o s i f [citați după H. S t r a u s s, 31] recomandă metoda F e l l e m b e r g (distilarea și titrarea distilatului cu nitrat de thoriu în prezența alizarinsulfonatului de sodiu ca indicator). Această metodă corijează unele erori date de metoda anterioară, datorită faptului că titrarea se face în distilat și nu direct în proba de analizat, evitându-se astfel influența diversilor electroliți străini existenți; în schimb însă, ca și în cazul precedent, nu se ține cont de valoarea optimă a pH-ului mediului de titrare. De asemenea, temperatura la care se face distilarea (126°C) nu corespunde valorii optime a acesteia și în plus necesită o aparatură foarte complicată.

Cercetările noastre [18] au arătat că variații chiar minimale ale pH-ului mediului de titrare și ale temperaturii de distilare antrenează erori importante, condițiile optime stabilite de noi fiind: pH-ul - 3,00—3,05, temperatura de distilare 135°C, iar volumul distilatului - 200 ml.

Dintre electroliții care interferează rezultatele avem:



Pentru îndepărtarea halogenilor, se tratează soluția de cercetat în prealabil cu lactat de argint. În ceea ce privește ionul NO_3^- , se diluează proba pînă se aduce la un conținut mai mic decît 10 mg NO_3^- .

Pentru determinarea ionului F^- din ape minerale, s-a adoptat această din urmă metodă [18], al cărei principiu se bazează pe distilarea fluorului la temperatura de 135°C, după prealabila eliminare a halogenilor, utilizîndu-se aparatura Parnas-Wagner și efectuîndu-se titrarea distilatului cu $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,002 N la pH = 3,00—3,05, în prezența alizarinsulfonatului ca indicator (viraj de la galben la roz).

Reactivi necesari:

1. Soluția de azotat de thoriu 0,002 N (0,2761 g $\frac{\%}{100}$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ uscat o jumătate de oră la 130°C : 1 ml = 0,038 mg F^- .
2. Soluție de alizarinsulfonat de sodiu 0,05 g $\frac{\%}{100}$.
3. Soluție tampon (9,45 g acid monocloracetic + 2,73 g NaOH la 100 ml apă distilată) al cărei pH trebuie să fie 3,00-3,05, corijîndu-se la nevoie.

4. Acid percloric concentrat p.a.
5. Soluție saturată de lactat de argint.

Ca aparatură se întrebuițează aparatul Parnas-Wagner, încălzit pe o baie electrică de ulei termoreglabilă.

Tehnica de lucru. 50-250 ml apă minerală de analizat, debarasată în prealabil de SH_2 prin barbotarea unui curent de hidrogen de la un aparat Kipp, se evaporă într-o capsulă de platină pînă la un volum de circa 5 ml, se aduce cantitativ, prin intermediul apei distilate (5—15 ml), într-un balonaș cotat de 50 ml, se adaugă soluție saturată de lactat de argint pînă nu mai precipită (îndepărtarea ionului Cl^-); se completează la semn cu apă bidistilată și se filtrează. Între timp se montează aparatul de distilare, așa cum se arată în figură, introducîndu-se bula *A* în interiorul băii de ulei.

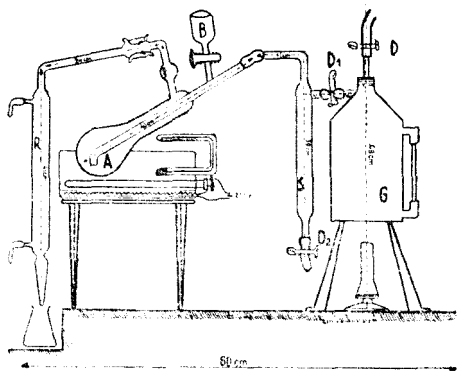


Fig. 2. Aparat pentru determinarea fluorului.

Din filtratul obținut mai sus se iau 5-25 ml și se aduc, prin intermediul pîlniei *B*, în bula de distilare *A*, spălîndu-se pîlnia *B* cu 1-2 ml apă bidistilată, care se introduce apoi în aceeași bulă *A*. Tot prin intermediul pîlniei *B* se introduc în bula *A* 4 ml acid percloric, repetîndu-se operația de spălare a pîlniei. Se introduce fișa băii de ulei la priză și cu ajutorul termoregulatorului se reglează temperatura la 135°C , temperatură care trebuie să rămînă tot timpul constantă.

În același timp se deschide clema D_1 , închizîndu-se clema *D*, și se încălzește la fierbere generatorul de vapori ce se găsește montat la aparatură, cînd vaporii produși pătrund în aparat, antrenînd fluorul, care se condensează în refrigerentul *R*.

Se prind 200 ml distilat, după care se îndepărtează flacăra de sub generatorul de vapori. Se deschide clema *D* și se închide clema D_1 , cînd conținutul bulei *A* trece automat în vasul spălător *S*, de unde, prin intermediul clemei D_2 este evacuat, aparatul fiind gata pentru o nouă determinare.

La distilatul astfel obținut se adaugă 1 ml soluție tampon, 1 ml indicator alizarin *S* și se titrează dintr-o microbiuretă automată cu azotat de thoriu 0,002 N pînă la obținerea virajului de la galben la roz.

Se face, în aceleași condiții, o probă martor, înlocuindu-se soluția de cercetat cu apă bidistilată.

Calcul: $\text{mg fluor} = (N - n) \times 0,038$, unde :

$N = \text{cm}^3$ azotat de thoriu 0,002 N, utilizat la titrarea probei de analizat.

$n = \text{cm}^3$ azotat de thoriu 0,002 N, utilizat la titrarea probei martor.

Rezultatul se raportează apoi la $\frac{\%}{100}$.

Sensibilitatea metodei: 10 μg F^- .

Limitele de determinare : 10-100 gama fluor (F^-).

Eroarea medie $\leq 1\%$.

Se poate exprima rezultatul, ca și în cazul Na^+ , în milimoli, milivali și în procente milivali.

Tehnica de mai sus a fost verificată pe ape minerale, cu sau fără adaus de etalon, datele obținute fiind consemnate în tabelul nr. 3 de mai jos.

Tabelul nr. 3

| Nr. crt. | - a - F^- conținut de probă gama | F^- adăugat gama | - b - F^- găsit gama | Diferențe (a - b) | Eroare % |
|----------|---|--------------------------|---------------------------------|----------------------|------------|
| 1 | 21,60 | 10,00 | 31,62 | 10,02 | $\pm 0,20$ |
| 2 | 21,60 | 20,00 | 42,00 | 20,40 | + 2,00 |
| 3 | 21,60 | 30,00 | 51,58 | 29,98 | - 0,07 |
| 4 | 21,60 | 40,00 | 61,66 | 40,06 | + 0,15 |
| 5 | 37,80 | 10,00 | 47,80 | 10,00 | 0 |
| 6 | 37,80 | 10,00 | 47,7 | 9,97 | - 0,30 |
| 7 | 37,80 | 25,00 | 62,70 | 24,90 | - 0,40 |
| 8 | 37,80 | 25,00 | 63,00 | 25,20 | + 0,80 |

IV. Determinarea ionului I^- .

Pentru determinarea ionului I^- în ape și alimente sint indicate de literatură o serie de metode, printre care : metoda W.F.B a n g h m a n, W. W.S k i n e r [6], metoda D r u b a k e r, V a n B l a r e o m, W a l k e r [11], metoda M c C l a d o n, R e m i n g t o n [8], metoda H.W e r n e r [36], metoda A.G r o n o v e r, H.W ö h n l i c h [20] etc, care se bazează pe oxidarea iodului cu apă de clor sau de brom, eliminarea excesului acestuia prin fierbere și titrarea iodului pus în libertate, prin adăugarea de iodură de potasiu, cu thiosulfat de sodiu.

Toate aceste metode dau însă rezultate incerte, datorită atât prezenței clorurii de sodiu, cât și neeliminării complete, prin fierbere, a excesului de oxidant.

P.S o ó s, S e l é n y i S u s a n a, I.S z ö c s [citat după 31] recomandă micrometoda Demetzki, bazată pe principiul metodei catalitice a lui Sandel-Kolthoff, după care viteza de reacție, în anumite condiții, este proporțională cu concentrația substanțelor ce reacționează. Se determină iodul prin măsurarea efectului catalizator accelerator al acestuia în reacția de oxido-reducere dintre arsenitul de sodiu și sulfatul de ceriu, care se traduce printr-un viraj la roz. Această metodă însă, așa cum arată I.M.K o r e n m a n [24] nu prezintă suficientă exactitate din cauza greutateii de a se putea păstra toate condițiile constante (temperatura, pH-ul, condiții atmosferice etc.).

Gh.G h i m i c e s c u și E l e n a S c o r p a n [17] propun o micrometodă bazată pe oxidarea la rece a iodului cu reactiv brom acetic, după prealabila îndepărtare a clorurii de sodiu, eliminarea cantitativă a excesului

de brom cu ajutorul sulfurii sau tetraclorurii de carbon și titrarea iodului pus în libertate prin adăugare de iodură de potasiu, cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N.

Pentru determinarea ionului I^- în ape minerale s-a studiat și adaptat tehnica de mai sus [17], a cărei eroare este mai mică decât $\pm 1\%$, fiind în același timp de o aplicare foarte ușoară.

Reactivi întrebuințați.

1. Alcool pur și absolut (p.a.)
2. Reactiv brom-acetic 0,5 ml brom + 50 ml acid acetic glacial + + 50 ml apă distilată.
3. a) Tetraclorură de carbon p.a.
b) Sulfură de carbon p.a., perfect incoloră și lipsită de SH_2 . Pentru purificarea sulfurii de carbon se procedează în felul următor : se agită sulfura de carbon cu NaOH 1% într-o pîlnie de separare, după care se separă se spală de două ori cu apă bidistilată ; se agită apoi cu acid acetic 5% și pătura de sulfură de carbon separată se spală de 2-3 ori cu apă bidistilată, după care se distilă pe o baie de nisip electrică într-un aparat de distilare cu rodaj, evitîndu-se dopurile de cauciuc sau plută. Se păstrează în sticle colorate cu dop rodat. Puritya ei se verifică prin proba în alb ce se execută paralel cu proba de analizat.
4. Apă bidistilată, cu care se prepară toți reactivii.
5. Iodură de potasiu p.a. și lipsită de iodați 5%.
6. Thiosulfat de sodiu 0,001N.
7. Carbonat de potasiu p.a. 10%.

Tehnica de lucru. Într-o parte aliquotă din apa de analizat se barbo-tează un curent de hidrogen produs într-un aparat Kipp (îndepărtarea hidrogenului sulfurat) ; din apă lipsită de hidrogen sulfurat se ia 10-100 ml într-o capsulă de platină sau chiar de porțelan, se alcalinează cu K_2CO_3 10%, în prezența fenolftaleinei ca indicator și se evaporă la uscare pe baie marie. Reziduuul se reia de trei ori cu cîte 5 ml alcool absolut, filtrîndu-se de fiecare dată pe un filtru cantitativ umectat în prealabil cu puțin alcool și prinzînd filtratele într-o capsulă de porțelan ; se evaporă la uscare pe baie marie (îndepărtarea clorurii de sodiu).

În cazul apelor bogate în clorură de sodiu, se repetă operația de extragere cu alcool absolut asupra reziduuului de mai sus. Reziduuul purificat de clorură de sodiu de mai sus, se reia cu exact 18 ml apă bidistilată, se adaugă exact 2 ml reactiv brom-acetic și se lasă în repaus timp de 10-15 minute ; se aduce apoi totul într-o mică pîlnie de separare, se adaugă 10 ml sulfură sau tetraclorură de carbon, se agită energic și se separă pătura inferioară de sulfură sau tetraclorură de carbon. Se repetă operația de extragere de mai sus de două ori, cu cîte 5 ml sulfură sau tetraclorură de carbon. Soluția apoasă din pîlnie este apoi adusă pe un filtru cantitativ uscat, prinzîndu-se filtratul într-o eprubetă. Din filtrat se ia 10 ml într-un Erlenmayer de capacitate circa 100 ml, se adaugă 2 ml soluție iodură de potasiu 5%, 1 ml soluție de amidon 1% și se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N, utilizîndu-se o micro-biuretă verificată.

1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N = 0,02115 mg I^- .

Se face o probă în alb a reactivilor.

$$\text{Calcul : mg I}^- \text{ } \text{‰} = \frac{(N - n) \times f \times 0,02115 \times 2 \times 1000}{A} = \frac{(N - n) \times f \times 42,30}{A}$$

Se poate exprima rezultatul, ca și în cazul Na^+ , în milimoli, milivali și în procente milivali.

unde: N = ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N utilizat la titrarea probei analizate,

n = ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N utilizat la titrarea probei în alb a reactivilor,

f = factorul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001 N,

A = ml apă minerală luată în lucru

Sensibilitatea metodei : 5 gama în probă.

Eroarea medie $\leq 1\%$.

Tehnica propusă a fost verificată pe apă minerală, cu sau fără adaus de etalon de ion I^- , rezultatele fiind consemnate în tabelul 4.

Tabelul nr. 4

| Nr. crt. | --a-- I^- conținut de probă gama | I^- adăugat gama | --b-- I^- găsit gama | Diferențe (a - b) | Eroare % |
|----------|--|---------------------------------|--|----------------------|----------|
| 1 | 10,60 | 10,00 | 20,62 | 10,02 | -0,2% |
| 2 | 10,60 | 20,00 | 30,54 | 19,94 | -0,3% |
| 3 | 10,60 | 30,00 | 40,55 | 29,95 | -0,2% |
| 4 | 10,60 | 40,00 | 50,50 | 39,90 | -0,25% |
| 5 | 7,35 | 10,00 | 17,25 | 9,90 | 1,00 |
| 6 | 7,35 | 20,00 | 27,20 | 19,85 | 0,70-% |
| 7 | 7,35 | 30,00 | 37,20 | 29,85 | -0,25 |
| 8 | 7,35 | 40,00 | 47,20 | 39,85 | -0,40% |

Institutul de medicină Iași

BIBLIOGRAFIE

1. Blanchetière A., „Bull. Soc. Chim. France”, 1923, **33**, 807; „C.Z.”, 1923, **IV**, 632.
2. Barrenscheen H. K. și Messiner L., „Biochem. Ztschr.”, 1927, **189**, 308; „C. Z.”, 1928, **I**, 1981.
3. Botezatu M., „Mikrochemie”, 1936, **XXI**, 68.
4. Barber-Kolthoff, „Journ. Amer. Chem. Soc.”, 1928, **51**, 1625; 1929, **51**, 3233; „C.Z.”, 1928, **II**, 589; „C.Z.”, 1930, **I**, 1184.
5. Breh-Gaebler, „J. of Biol. chem”, 1930, **87**, 81.
6. Baughman W. F. și Skinner W. M., „J. indust. chem.”, 1920, **4**, 438.
7. Mc. Cance-Shipp, „Biochem. J.”, 1931, **25**, 449.
8. Mc. Cladeon, Remington, „Journ. of the Am. Chem. Soc.”, 1929.
9. Costache Cornelia și Brosz Magda, „Comunic. ses. științi Inst. endocr. Acad. R.P.R.”, Buc., 1960.
10. Cirkov S. K., Frezenius, „Zeitschr. f. Analyt. Chem.”, 1958, **164**, 350.
11. Drubaker, Van Blarean și Walker, „J. Am. Chem. Soc.”, 1926, 1552.
12. Fellemborg Th. V., „Mitt. Gebiete Lebensmittelunters., „Hyg.”, **20**, Bern, 1937, 150-69.

13. Ghimicescu Gh. şi Kapri A., „Studii şi cercet. ştiinţ., Acad. R.P.R., Filiala Iaşi”, 1953, [III], 313.
14. Ghimicescu Gh. şi Ghimicescu Camelia, *Contribuţii la studiul micro- şi semimicroanalizei vinurilor*, Comunic. ses. ştiinţ. de chim., Cluj, 1962.
15. Ghimicescu Gh., „Ann. sc. de l'Univ. de Jassy”, 1935, **XXI**, 333—338.
16. Ghimicescu Gh. şi Ghimicescu Camelia, „Studii şi cercet. ştiinţ. Acad. R.P.R., Filiala Iaşi”, 1954, **IV**, 1—2, 234—238.
17. Ghimicescu Gh. şi Scorpan Elena, „Studii şi cercet. ştiinţ., Acad. R.P.R., Filiala Iaşi”, 1951, **II**, 1—2.
18. Ghimicescu Gh., Ghimicescu Camelia şi Dumbravă Elvira, *Microdeterminarea ionului F⁻*, Com. ses. ştiinţ. I.M.F. Iaşi, 1960.
19. Gabovici R. D., „I Sanitaria”, 1949, **7**, 1.
20. Gronover A. şi Wöhnlich H., „Zeitsch., Unters. Lebens.”, 1933, **66**, 369.
21. Hoskins W. M. şi Ferris C. A., *Ind. Enzug. Chem. Analyt.*, ed. a 8-a, Univ. of California, Berkeley, 1936, 6—9.
22. Kahane E., „Bull. Soc. Chim. France”, 1930, **47**, 382, 390; „C.Z.” 1930, **II**, 2675.
23. Kramer-Tisdal, „Journ. of biol. Chem.”, 1921, 339.
24. Korenman I. M., „Z. anorg. all. Chem.”, Odessa, 1933, **216**, 33—40; Arbeitsinst. „Himiceskii Jurnal, Odessa”, 1933, **8**, 986—987.
25. Leulier A., Velluz L. şi Gaiffon H., „Bull. Soc. Chim. Biol.”, 1928, **10**, 891 şi 204; 1933, **15**, 162.
26. Mousseron M., „Bull. Soc. Chim. Biol.”, 1931, 831.
27. Pasteur-Reboul (citată după J. Ribéreau-Gayon şi Peynaud), *Analyse et controle des vins*, Paris, Librairie Gh. Béranger, 1951, 254.
28. Rappaport M., „Klin. Wo.”, 1933, **12**, 1774.
29. Rowley R. J., Grier J. C. şi Persons R. L., „Analytical Chemistry”, 1953.
30. Semichon L., Flanzky M. şi Lamazon-Betbender M., „Ann. falsif., fraudes”, 1930, **23**, 517.
31. Straus H., *Lucrări practice de igienă generală şi comunală*, Ed. Med., Buc., 1956, 426.
32. Tissier M. şi Bénard H., „C.Z.”, 1928, **II**, 2582.
33. Weinbach, J. Biol. Chem.”, 1935, **110**, 95.
34. Wiggins W. R. şi Wood G. H. E., „Journ. Indust. Petrol. Technologists”, 1935, **21**, 105; „C.Z.”, 1935, **I**, 3966.
35. Werner H., „Zeit u. Lebens.”, **26**, 1932.
36. Waldo A. L. şi Zipf R. E., „Analy. Chem.”, 1954, **26**, 1621.

К ИССЛЕДОВАНИЮ МИКРО- И ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

(Резюме)

Изучается применение микро- и полумикроанализа ввиду определения ионов Na⁺, K⁺, F⁻ и I⁻ в минеральных водах.

1. Ввиду определения иона Na⁺ предлагается техника, основанная на его осаждении в виде тройной соли, ацетата уранила-магния-натрия, нерастворимого в спирте, после отстранения интерференционных веществ и фотоколориметрического определения уранилового радикала с помощью железистосинеродистого калия.

2. Ввиду определения иона K⁺ предлагается техника, основанная на его осаждении в виде натриево-кальевого кабальтнитрита, на окислении группы NO₂⁻ с помощью KMnO₄ и на йодометрическом определении избытка KMnO₄.

3. Ввиду определения иона F⁻ предлагается техника, основанная на его перегонке при 135°C, после предварительного отстранения интерференционных ионов и титрования с помощью азотнокислого тория, при pH:3,00, в присутствии ализаринсульфоната натрия, как индикатора.

4. Ввиду определения иона I⁻ предлагается техника, основанная на его окислении с помощью уксусного брома, после предварительного отстранения NaCl и избытка окисляющего агента с помощью сероуглерода или тетрахлорметана и последующего титрования образованной HIO₃ с Na₂S₂O₃ после добавления KI.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA MICRO ET SEMI-MICROANALYSE DES EAUX MINÉRALES (I)

(R é s u m é)

Les auteurs étudient l'application de la micro- et semi-microanalyse à la détermination des ions Na^+ , K^+ , F^- et I^- des eaux minérales.

1. Pour la détermination de l'ion Na^+ on propose une technique basée sur la précipitation sous forme de sel triple d'acétate d'uranyle -- magnésium -- sodium insoluble dans l'alcool, après éloignement des substances interférentes, et sur la détermination photocolorimétrique du radical uranylique par le ferrocyanure de potassium.

2. Pour la détermination de l'ion K^+ on propose une technique basée sur sa précipitation sous forme de cobaltinitrite sodicopotassique, sur l'oxydation du groupe NO_2 par KMnO_4 et la détermination de l'excès de KMnO_4 iodométriquement.

3. Pour la détermination de l'ion F^- on propose une technique basée sur sa distillation à 135°C , après éloignement préalable des ions interférents, et sur le titrage par l'azotate de thorium au pH : 3,00, en présence de l'alizarine -- sulfonate de sodium comme indicateur.

4. Pour la détermination de l'ion I^- on propose une technique basée sur son oxydation par le brome-acétique, après éloignement préalable du NaCl , sur l'éloignement de l'excès d'oxydant par le sulfure ou le tétrachlorure de carbone et le titrage du HIO_3 formé, après addition de KI , par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL MICRO- ȘI SEMIMICROANALIZEI VINURILOR (I)

de

GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU ȘI ELVIRA DUMBRAVA

Pentru studierea diverselor probleme de biochimie și de compoziție a vinurilor, în vederea stabilirii calității și autenticității lor, cât și a luării de măsuri eficiente pentru îmbunătățirea procedeelor tehnologice de vinificare un rol deosebit de important îl joacă metodică de laborator folosită în efectuarea analizelor necesare, de exactitatea căreia depinde valabilitatea concluziilor formulate.

Metodele curent folosite în acest scop sînt metode macrochimice, care, pe lângă faptul că sînt foarte laborioase, necesită și cantități mari de reactivi și material de analiză.

Avantajele incontestabile pe care le prezintă micro- și semimicroanaliza ne-au determinat să studiem posibilitatea aplicării unor astfel de metode la analiza vinurilor.

Cu ani în urmă, unul din noi a elaborat o serie de astfel de metode pentru determinarea ionilor : K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , Cl^- , BO_2^- ; SO_2 , cenușa și alcalinitatea cenușii, aciditatea totală și volatilă; aciți tartric, acid lactic, malic, tanin, zaharuri reducătoare și valoarea calorică.

În nota de față s-a studiat aplicarea micro- și semimicroanalizei pentru determinarea ionilor K^+ și Na^+ , a bioxidului de carbon și a glicerolului din vin.

I. Determinarea ionului Na^+ .

Pentru dozarea ionului Na^+ în diverse medii, au fost propuse o serie de metode : gravimetrice, titrimetrice și colorimetrice.

Astfel :

A. B l a n c h e t i è r e [1] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-magneziu-sodiu, determinarea făcîndu-se gravimetric, titrimetric sau colorimetric.

E. K a h a n e [24] modifică reactivul Blanchetière, adăugînd 500 ml alcool de 90° la 500 ml soluție reactiv, în scopul micșorării solubilității precipitatului.

H.K.Barrenscheen și L.Messiner [2] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, utilizând reactivul Barber-Kolthoff [3]. Determinarea se face colorimetric, cu ferocianură de potasiu.

M.Botezatu [4] precipită sodiul tot sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, utilizând reactivul Barber-Kolthoff, aditionat în prealabil cu alcool (300 ml alcool la un volum de 200 ml soluție). Determinarea se face colorimetric, cu pirocatehină.

V.R.Wiggins și Ch.E.Wood [39] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, și după reducere titrează cationul uranos cu KMnO_4 .

Barber-Kolthoff [3], studiind precipitarea sodiului sub formă de acetat triplu, arată că această precipitare este interferată de litiu, potasiu, acid fosforic, acid oxalic și tartric. Potasiul este eliminat cu perclorat de amoniu, litiul cu fluorură de amoniu, iar acidul fosforic prin insolubilizarea în apă a fosfatului de uranil format.

McCance-Shipp [8] precipită sodiul sub formă de acetat triplu de zinc-uranil-sodiu în mediu alcoolic de 50%, determinarea făcându-se colorimetric cu ferocianură de potasiu.

Weinbach [38] precipită sodiul ca acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, determinarea făcându-se titrimetric cu NaOH .

Gh. Ghimicescu și A. Kapri [17] precipită sodiul din sînge sub formă de acetat triplu de uranil-zinc-sodiu, în mediu puternic alcoolic, determinarea făcându-se colorimetric cu ferocianură de potasiu.

Pentru determinarea ionului Na^+ din vin, se propune tehnica de mai jos, care se bazează pe următoarele :

— Precipitarea Na^+ se face sub formă de acetat triplu de magneziu-uranil-sodiu, utilizându-se un reactiv magneziu-uranilic hidroalcoolic puternic (80%), care permite o precipitare cantitativă a acestuia.

M. Botezatu [4] utilizează reactivul Barber-Kolthoff, soluție hidro-alcoolică 50%, iar E. Kahane [24], reactivul Blanchetière hidro-alcoolic 45%.

— Îndepărtarea substanțelor interferente se face după Barber-Kolthoff [3] și anume : potasiul cu perclorat de amoniu, acidul tartric prin calcinare și acidul fosforic prin insolubilizarea în apă a fosfatului de uranil format.

— Dozarea Na^+ se face indirect, determinându-se colorimetric gruparea uranilică cu ferocianură de potasiu, după M. Tissier și H. Benard [36].

Reactivi necesari.

1. Reactivul uranic.

Se fac două soluții :

a) Se solvă pe baia marie 10 g acetat de uranil în 50 ml apă distilată, la care se adaugă 2 ml acid acetic glacial.

b) Se solvă pe baia marie 30 g acetat de magneziu în 50 ml apă distilată, la care se adaugă 1 ml acid acetic glacial.

Se amestecă soluțiile *a* și *b*, calde fiind, se răcește, se adaugă 400 ml alcool 96°, se lasă în repaus câteva ore și se filtrează (îndepărtarea impurităților de sodiu).

Se conservă în sticle brune.

Recuperarea resturilor de acetat de uranil utilizat se face după indicațiile date de E. K a h a n e [24].

2. Alcool 96° saturat cu sare triplă de acetat de magneziu-uranil-sodiu, precipitat cum se arată mai jos, la „Tehnica de lucru”, se agită o cantitate oarecare de alcool de 96° cu puțină sare triplă și după câteva ore de repaus se decantează licoarea limpede ce este eventual și filtrată.

3. Soluție de ferocianură de potasiu 20%.

4. Soluție de perclorat de amoniu.

5. Soluție etalon de NaCl, pentru prepararea etalonului necesar în cazul folosirii colorimetrului Duboscq sau pentru trasarea curbei de etalonare în cazul folosirii fotocolorimetrului : 0,5128 g NaCl p.a. calcinată la roș-închis, la flacăra unei lămpi de spirt, se solvă la 1000 ml apă distilată ; 1 ml din această soluție corespunde la 0,20 mg Na⁺. Din această soluție se fac apoi diluțiile necesare.

Tehnica de lucru. Se pune într-o capsulă de platină 10 ml vin, se evaporă pe baia marie, și extractul obținut se calcinează cu grijă, la alb, la 700-800°C, folosindu-se un cuptor electric, cu temperatura reglabilă, după regulile cunoscute (reluări cu apă, evaporări și recalcinări).

Cenușa, perfect albă, se reia cu exact 10 ml soluție perclorat de amoniu 5%, se lasă în repaus circa 30 de minute și se filtrează printr-un filtru cantitativ uscat (eliminarea K⁺).

Pentru precipitarea ionului Na⁺ se procedează în felul următor : Într-o eprubetă de centrifugă se pune 1 ml din filtratul de mai sus, ceea ce reprezintă 1 ml vin inițial. Se adaugă 10 ml reactiv magneziu uranic și se omogenizează cu ajutorul unei baghete, care este apoi spălată deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 2 ml reactiv magneziu uranic. Se lasă în repaus 30 de minute, după care se centrifughează, decantându-se licoarea clară de deasupra precipitatului de sare triplă de acetat de uranil-magneziu-sodiu format. Se spală precipitatul de două ori cu câte 3 ml alcool saturat, cu sare triplă (reactivul 2), centrifugându-se și decantându-se de fiecare dată licoarea limpede de deasupra precipitatului.

La precipitatul din eprubeta de centrifugă se adaugă 4-5 ml apă distilată, când se va solvi numai sarea triplă de acetat de uranil-zinc-sodiu, fosfatul de uranil coprecipitat fiind insolubil (eliminarea fosfaților). Se agită

bine cu o baghetă, care este spălată apoi deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 1 ml apă distilată; se centrifughează și se decantează soluția limpede într-un balonaș jojat de 50 ml. Se repetă această operație de trei ori, după care se completează la semn cu apă distilată. Se omogenizează și se ia din această soluție 10 ml, se aduc într-un alt balon jojat de 50 ml, se adaugă 0,5 ml acid acetic glacial, 1 ml soluție de ferocianură de potasiu 20%, se completează la semn cu apă distilată, se omogenizează și se colorimetreză folosindu-se un colorimetru oarecare.

Sensibilitatea metodei: 10 gama în proba de lucru; eroarea medie $\leq \pm 1\%$.

Pentru fotocolorimetrul „Dr.B.Lange, model VII”, folosindu-se cuva de 10 ml curba de etalonare, fără filtru, este cea de mai jos :

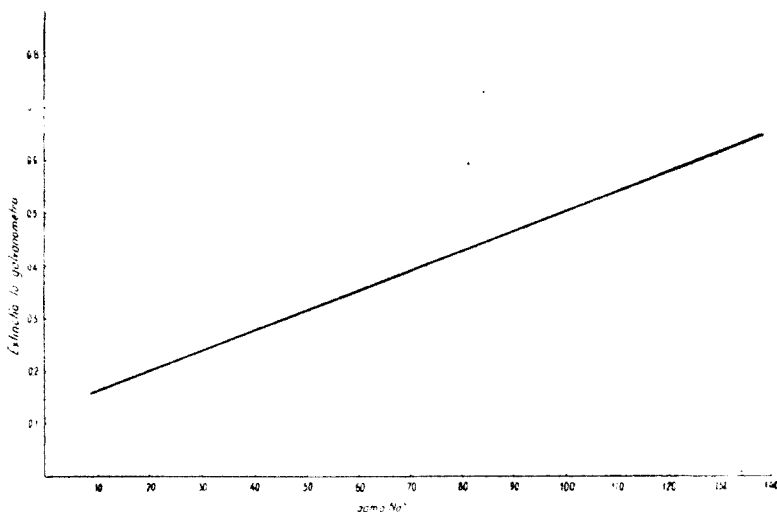


Fig. 1. Curba de etalonare la fotocolorimetrul Lange-VII pentru determinarea colorimetrică a ionului Na^+ (cuva 10 ml) fără filtru.

Rezultatul citit pe curbă (gama Na^+) se raportează apoi la ‰, exprimându-se, când este vorba de stabilit bilanțul mineral, în g ‰, milimoli $\left(\frac{\text{g}^{\circ}/_{\infty} \times 1000}{\text{greut. atom.}} = \frac{\text{g}^{\circ}/_{\infty} \times 1000}{23} \right)$, milivali (miliechivalenți)

$$\left(\frac{\text{g}^{\circ}/_{\infty} \times 1000}{\text{Echiv. g}} = \frac{\text{g}^{\circ}/_{\infty} \times 1000}{23} \right)$$

și procente milivali, care se calculează raportându-se milivalii de Na^+ la suma milivalilor tuturor cationilor prezenți în vin.

În mod curent, când interesează numai ionul Na^+ , rezultatul se exprimă în g ‰ sau mai bine în miliechivalenți.

Verificarea tehnicii de mai sus s-a făcut pe vin, cu sau fără adaos de etalon, rezultatele fiind consemnate în tabelul nr.1 de mai jos.

Tabelul nr. 1

| Nr. crt. | - a - Na ⁺ conținut în probă gama | - b - Na ⁺ adăugat gama | Na ⁺ găsit gama | Diferențe a - b gama | Eroare % |
|----------|--|--|-------------------------------|----------------------------|----------|
| 1 | 65,75 | — | 65,80 | — | 0,09 |
| 2 | 65,75 | — | 65,70 | — | 0,09 |
| 3 | 65,75 | 30,00 | 96,00 | 30,25 | +0,85 |
| 4 | 65,75 | 50,00 | 115,20 | 49,45 | -1,10 |
| 5 | 65,75 | 80,00 | 146,00 | 80,25 | 0,35 |
| 6 | 65,75 | 100,00 | 166,50 | 100,75 | +0,75 |
| 7 | 123,50 | 10,00 | 133,50 | 0 | 0 |
| 8 | 123,50 | 20,00 | 144,00 | 20,50 | +2,50 |
| 9 | 123,50 | 40,00 | 163,00 | 40,50 | +1,50 |
| 10 | 123,50 | 60,00 | 183,50 | 0 | 0 |

II. Determinarea ionului K⁺.

Pentru determinarea ionului K⁺ în diverse medii au fost propuse foarte numeroase metode: gravimetrice, titrimetrice și colorimetrice, cea mai mare parte dintre ele bazându-se pe precipitarea acestuia sub formă de cobaltinitrit sodico-potasic. Astfel:

M. R a p p a p o r t [34], după precipitarea potasiului ca cobaltinitrit sodico-potasic oxidează gruparea NO₂⁻ cu sulfat ceric și retitrează excesul acestuia cu Na₂S₂O₃, iar L e u l i e r — V e l u z — G o i f f o n [26] determină gruparea NO₂ iodometric; K r a m m e r - T i s d a l [40] titrează cobaltinitritul sodico-potasic cu KMnO₄.

B r e h - G a e b l e r [7] precipită potasiul sub formă de cobaltinitrit de argint și potasiu, determinând cobaltul colorimetric cu NH₄SCN sau titrând cobaltinitritul cu KMnO₄.

M o u s s e r o n [29] precipită potasiul ca cobaltinitrit sodico-potasic, determinând gruparea NO₂ colorimetric cu antipirină în mediu de acid sulfuric.

G h. G h i m i c e s c u [19] precipită potasiul sub formă de cobaltinitrit sodico-potasic, în condiții optime studiate, determinând gruparea NO₂⁻ colorimetric cu salipirină acetică.

G h. G h i m i c e s c u și C a m e l i a G h i m i c e s c u [20] precipită potasiul tot sub formă de cobaltinitrit de sodiu și potasiu, oxidând gruparea NO₂⁻ pusă în libertate, cu KMnO₄ la cald, în condiții optime studiate, al cărui exces este determinat iodometric.

P a s t e u r - R e b o u l [31] precipită potasiul sub formă de bitartrat de potasiu, pe care-l determină gravimetric, iar L. S e m i c h n, M. F l a n g y și M. I. a m a z o n - B e t b e n d e r [35] precipită potasiul ca perclorat, pe care-l determină gravimetric.

Dintre toate metodele studiate, pentru dozarea K^+ din vin se propune tehnica colorimetrică, dată de unul din noi [19], reconsiderată și îmbunătățită, bazată pe precipitarea K^+ sub formă de cobaltinitrit sodico-potasice și dozarea colorimetrică a radicalului NO_2^- cu salipirină în mediu de acid acetic.

Reactivi necesari.

1. Reactivul cobaltinitros (după Kramer-Tisdal).

Soluția *a*: 20 g $Co(NO_3)_2$ cristalizat p.a. se dizolvă în 50 ml apă distilată și se adaugă 1 ml acid acetic glacial.

Soluția *b*: 120 g $NaNO_2$ p.a. se dizolvă în 180 ml apă distilată. La totalitatea soluției *a* se adaugă 210 ml din soluția *b* și se trece un curent de aer cu ajutorul trompei de vid, pînă la eliminarea oxizilor de azot produși.

Reactivul astfel preparat se păstrează în flacoane bine închise.

2. Soluție apoasă de $Al_2(SO_4)_3$ — 1 %.

3. Soluție apoasă de Na_3PO_4 — 5 %.

4. Acid acetic glacial p.a.

5. Soluție de H_2SO_4 — 10 %.

6. Soluție apoasă de Na_2CO_3 — 10 %, adăugată cu câteva picături de NaOH sol. saturată, pentru evitarea formării de bicarbonat.

7. Soluție acetică de salipirină — 5 %; 5 g de salipirină se dizolvă în 100 ml acid acetic glacial p.a.

8. Soluție apoasă de Na_2CO_3 1 % adăugată cu 2—3 picături de NaOH soluție saturată.

9. Soluție etalon de potasiu (pentru cazul utilizării colorimetrului Duboscq sau a trasării curbei de etalonare în cazul utilizării unui fotocolorimetru); se dizolvă 0,958 g KCl p.a., calcinată la flacăra unei lămpi de spirit pînă nu mai decrepitează, în balon cotat la 1000 ml; 1 ml din această soluție corespunde la 1 mg K^+ .

Tehnica de lucru. Într-o capsulă de platină se pun 10 ml vin 0,5 ml H_2SO_4 20 % și se evaporă la uscare pe baie marie; se incinerează cu grijă extractul obținut, la temperatura de 700—800°C (cuptor electric cu temperatura reglabilă), după regulile cunoscute (reluări cu apă distilată, evaporări și calcinări). cenușa perfect albă se reia cu 5 ml Na_2CO_3 10 % și se evaporă din nou la uscare; se reia acum reziduuul cu exact 10 ml, soluție Na_2CO_3 1 % și se filtrează printr-un filtru cantitativ uscat (eliminarea calciului, magneziului, fierului).

Din soluția filtrată de mai sus, se ia 5 ml într-o eprubetă de centrifugă, se adaugă 0,5 ml acid acetic glacial și 5 ml reactiv cobaltinitros; se omogeneizează cu ajutorul unei baghete, care este spălată apoi, deasupra eprubetei, cu 1 ml apă distilată. După un repaus de circa o oră se centrifughează puternic, și cu ajutorul unui tub capilar curbat la extremitate, adaptat la trompa de vid, se absoarbe cu precauție lichidul de deasupra precipitatului centrifugat pînă nu mai rămîne decît circa 0,3 ml lichid (se va evita agitarea precipitatului).

Se adaugă 3 ml soluție de sulfat de aluminiu 1 %, circular și în lungul pereților eprubetei de centrifugă, de jos în sus (de la suprafața precipitatului spre partea superioară a eprubetei); se centrifughează din nou și se

elimină apa de spălare, așa cum s-a arătat mai sus. Se repetă această operație de spălare de trei ori.

Pentru evitarea agitării precipitatului în timpul spălării se ține eprubeta de centrifugă în mîna stîngă, aproape orizontal, și cu mîna dreaptă se adaugă soluția de sulfat de aluminiu, așa cum s-a arătat mai sus.

După eliminarea ultimei ape de spălare, se adaugă la precipitatul de cobaltinitrit sodico-potasic format, 3 ml fosfat trisodic 5%, se agită energic precipitatul cu o baghetă, care este apoi spălată deasupra eprubetei de centrifugă cu circa 1 ml apă distilată; se încălzește în interiorul unei băi marie în fierbere, cîteva minute, și se centrifughează. Lichidul clar de deasupra precipitatului de fosfat de cobalt format, care conține gruparea NO_2 , se aduce într-un balonaș cotat de 20 ml. Se reia precipitatul de fosfat de cobalt de două ori cu cîte 3 ml fosfat trisodic 5%, așa cum s-a arătat mai sus, aducîndu-se de fiecare dată lichidele clare de centrifugare în același balonaș cotat de 20 ml; se adaugă 5 ml soluție acetică de salipirină, și se completează cu apă distilată la semn. După omogenizare și repaus de 30 minute se colorimetrează, utilizîndu-se un colorimetru electric.

Sensibilitatea metodei: 0,2 mg în probă. Eroarea medie $\leq \pm 1\%$.
Limitele de determinare 0,2—5 mg în probă.

În cazul întrebuițării fotocolorimetrului, se face o serie de 7-8 etaloane diferite din soluția etalon de KCl, ce se precipită și se tratează, așa cum s-a arătat mai sus, cu ajutorul căroră se trasează apoi curba de etalonare pentru aparatul respectiv, pe baza căreia se fac apoi determinările ulterioare de potasiu.

Curba de etalonare pentru fotocolorimetrul Dr. B. Lange (model VII) cu filtru roșu RG_2 și cuva de 10 ml este cea de mai jos.

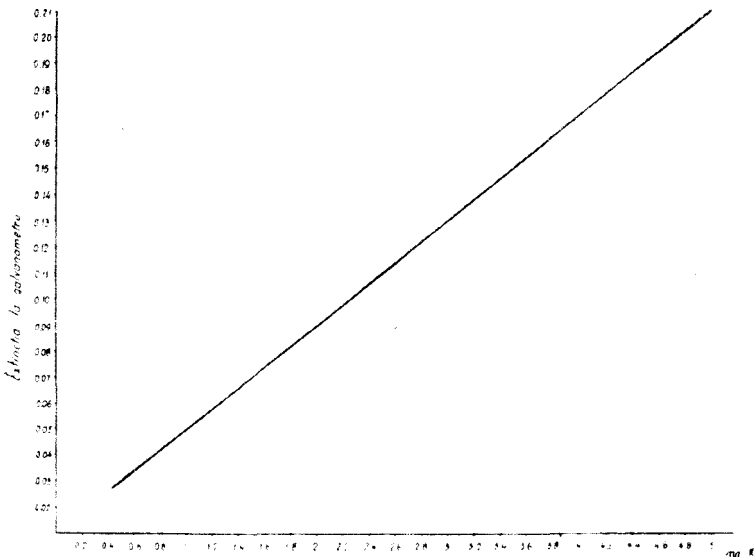


Fig. 2. Curba de etalonare la fotocolorimetrul Dr. B. Lange VII pentru determinarea K^+ (filtru roșu RG_2 , cuva de 10 ml).

Rezultatul citit pe curbă (mg K⁺) se raportează apoi la ‰ exprimându-se în g ‰, în milimoli $\left(\frac{\text{g. K}^+ \times 1000}{\text{greut. atomică}} = \frac{\text{g. K}^+ \times 1000}{39,1}\right)$, în miliechivalenți (milivali) $\left(\frac{\text{g. } \frac{0}{100} \times 1000}{\text{echiv. gram}}\right)$ sau în procente milivali, care se calculează raportînd milivalii de K⁺ la suma milivalilor tuturor cationilor prezenți în apa analizată cînd este vorba de stabilit bilanțul mineral.

Verificarea tehnicii de mai sus s-a făcut pe vin, cu sau fără adaus de etalon, rezultatele fiind consemnate în tabelul nr. 2 de mai jos.

Tabelul nr. 2

| Nr. crt. | --a-- K ⁺ conținut mg% | K ⁺ adăugat mg% | --b-- K ⁺ găsit mg% | Diferența (a - b) | Eroare % | Observațiuni |
|----------|--|----------------------------------|---|----------------------|----------|---|
| 1 | 55,50 | 50,00 | 106,00 | 50,50 | +1,00 | S-a lucrat cu 1 ml vin pen- tru încadrarea în curbă a citi- rilor cu adaus de K ⁺ . |
| 2 | 55,50 | 100,00 | 155,50 | 0 | 0 | |
| 3 | 55,50 | 150,00 | 205,00 | 149,50 | -0,30 | |
| 4 | 55,50 | 200,00 | 256,00 | 200,50 | +0,25 | |
| 5 | 145,30 | 50,00 | 195,00 | 49,70 | -0,60 | |
| 6 | 145,30 | 50,00 | 196,00 | 50,70 | +1,40 | |
| 7 | 145,30 | 100,00 | 245,00 | 99,70 | -0,30 | |
| 8 | 145,30 | 100,00 | 246,00 | 100,70 | +0,70 | |

III. Determinarea CO₂.

Determinarea bioxidului de carbon în vin (vinuri spumoase, șampanie) prezintă o deosebită importanță, aceasta imprimînd băuturii respective calități deosebite din punct de vedere organoleptic.

Metoda clasică utilizată în acest scop se bazează pe degajarea și culegerea gazului în tuburi în prealabil tarate conținînd KOH, bioxidul de carbon deducîndu-se prin diferența dintre cîntărirea tuburilor, înainte și după degajare, sau culegerea gazului în tuburi gradate și măsurarea acestuia [25].

O altă serie de metode se bazează pe precipitarea CO₂ sub formă de CaCO₃ și determinarea gravimetrică a acestuia [5].

Alte metode se bazează pe antrenarea CO₂ în NaOH sau Ba(OH)₂, cu titrarea acidimetrică a excesului de Ba(OH)₂ în prezența BaCl₂ [6], [9], [23] sau a CO₃Ca + CaCl₂ [11].

Toate aceste metode prezintă o serie de inconveniente datorită fie aparatului întrebuințate, fie însăși tehnicii formulate.

Cercetările noastre referitoare la stabilirea condițiilor optime de antrenare și titrare a CO₂ ne-au condus la elaborarea tehnicii de mai jos, bazată pe antrenarea și captarea CO₂ din băutura respectivă în Ba(OH)₂ 0,02 N, prin utilizarea unei aparaturi adecvate, excesul de Ba(OH)₂ fiind titrat cu HCl 0,02 N, la adăpostul bioxidului de carbon din aer, în prezența fenoltaleinei și a BaCl₂ [9], [27].

Reactivi (după Lieb și Krainick). [27]

1. Soluție $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 N + 1% BaCl_2 . Într-un balon cotat de 1000 ml se pun 3,2 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cristalizat și liber de carbonat și 10 g BaCl_2 cristalizat. Se adaugă pînă aproape de semn apă fierbinte și decarbonată și după solvire și răcire se completează la semn cu apă fiartă și răcită la adăpost de bioxid de carbon.

După omogenizare se stabilește titrul cu HCl 0,02 N, în prezența fenolftaleinei ca indicator, la adăpost de CO_2 , așa cum se va arăta mai jos, la tehnica de dozare.

2. Soluție HCl 0,02 N + 3% BaCl_2 . Într-un balon cotat de 1000 ml se pune 30 g clorură de bariu cristalizată, se adaugă circa 500 ml apă fierbinte și decarbonată și 200 ml HCl 0,1 N; se completează la semn cu apă fiartă și răcită. Se stabilește titrul cu carbonat de sodiu 0,02 N în prezența metil-oranjului ca indicator.

3. Alcool etilic rectificat 96%.

4. Soluție alcoolică de fenolftaleină.

5. Ulei de parafină.

6. Hidroxid de potasiu 30%.

7. Soluție sulfurică de permanganat de potasiu MnO_4K 10% + 2 ml H_2SO_4 20% pentru 100 ml soluție. Se saturează cu CO_2 alveolar prin barbotaie cu ajutorul unei pipete, timp de cîteva minute.

Aparatura necesară determinării se compune dintr-un aparat special de antrenare a bioxidului de carbon, cuplat cu un dispozitiv de titrare, la adăpost de bioxid de carbon, așa cum se vede în figura de mai jos :

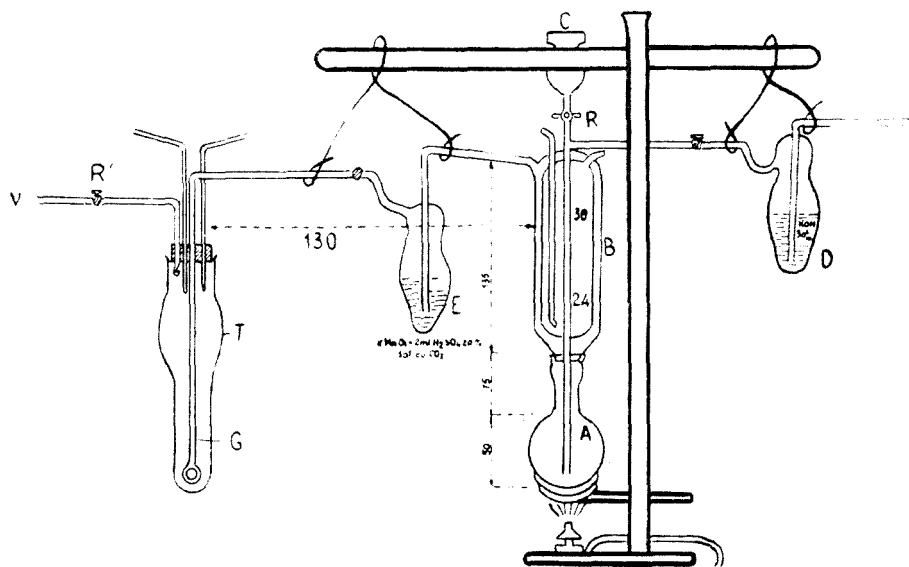


Fig. 3. Aparat pentru determinarea CO_2 .

a) Aparatul de antrenare a bioxidului de carbon din băutura respectivă este confecționat din sticlă de Jena și cuprinde un balon cu fund rotund *A*, legat prin rodaj cu un refrigerent de construcție specială *B*, prevăzut cu o pîlnie cu robinet *C* și două vase spălătoare *D* și *E*.

b) Dispozitivul de titrare la adăpost de bioxid de carbon se compune dintr-un vas conic *T*, un dispenser de gaze *G* și o trompă de vid *V*, două biurete automate de 10 ml, divizate la 0,02 ml (Lieb și Krainick [27]).

Tehnica de dozare. Se umple vasul spălător *D*, cam 1/3, cu KOH 30 %, iar vasul spălător *E*, cu soluție sulfurică de permanganat de potasiu, saturată cu bioxid de carbon.

În vasul de titrare *T* se pun 10 picături de alcool 96° și două picături de fenolftaleină. Se montează apoi aparatul, așa cum se vede în figură.

În pîlnia *C* se pune circa 1 ml ulei de parafină, se trece prin aparat, prin intermediul trompei de vid *V*, timp de circa 1 minut, un curent de aer decarbonat, pentru a se alunga urmele de bioxid de carbon.

Se lasă să curgă din biuretă 10-12 ml soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 N în vasul conic *T* de titrare. Apoi, cu ajutorul unei seringi parafinate, de capacitate 20 ml, prevăzută cu un ac mare rezistent, introdusă prin dopul sticlei cu conținutul de analizat, se scoate din conținutul respectiv seringă complet plină. Se introduce apoi acul seringii sub parafina din pîlnia *C* și împingînd încet pistonul, se lasă sub parafină 1-10 ml din băutura de analizat. Prin intermediul robinetului *R* se aduce băutura de analizat cantitativ în balonul *A*, așa fel ca uleiul de parafină să rămîna deasupra robinetului.

Se introduce cu aceleași precauțiuni sub parafină 1 ml apă decarbonată, ce se aduce în balonul *A*, repetîndu-se această din urmă operație de spălare încă o dată. Se trece acum prin aparat un puternic curent de aer decarbonat timp de cîteva minute, încălzindu-se balonul *A* prin introducerea lui într-o baie de apă în fierbere. Se antrenează astfel bioxidul de carbon captat în vasul de titrare *T*, în timp ce vaporii de apă, acizii volatili etc. sînt condensați de refrigerentul *B* în balonul *A*. Bioxidul de sulf, în cazul băuturilor sulfatate, este reținut în vasul spălător *E*.

Se închide robinetul *R'*, pentru a se face vid în aparat. Cînd nu se mai observă bule de gaz la dispenser, se restabilește curentul de aer și se titrează cu HCl 0,02 N pînă la nuanța roz-pal stabilă. Se controlează automat antrenarea completă a bioxidului de carbon, prin stabilitatea virajului fenolftaleinei.

$$\begin{aligned} \text{Calcul : } 1 \text{ ml } \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ } 0,02 \text{ N} &= 0,00044 \text{ g } \text{CO}_2 \\ &= 0,44 \text{ mg } \text{CO}_2 \end{aligned}$$

$$\text{sau : } 1 \text{ ml } \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ } 0,02 \text{ N} = 0,22 \text{ ml } \text{CO}_2.$$

În proba analizată vom avea :

$$\begin{aligned} \text{mg } \text{CO}_2 &= (\text{N} \times f - n \times f') \times 0,44 \text{ sau :} \\ \text{ml } \text{CO}_2 &= (\text{N} \times f - n \times f') \times 0,22 \end{aligned}$$

(temperatura și presiunea normale).

În aceste relații : *N* și *n* reprezintă ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 N adăugat respectiv ml HCl 0,02 N utilizat la titrare ; *f* și *f'* reprezintă factorii $\text{Ba}(\text{OH})_2$

0,02 N respectiv HCl 0,02 N ; 0,44 reprezintă cantitatea de CO₂ în mg la 1 ml Ba(OH)₂ 0,02 N, ținându-se cont că echivalentul gram al CO₂ este = 22 ; 0,22 reprezintă cantitatea de CO₂ în volume (ml) corespunzătoare la 1 ml Ba(OH)₂ 0,02 N, la temperatura și presiune normale, calculată cu ajutorul reacției :

$$V = \frac{22412 \times g}{M} = \frac{22412 \times 0,00044}{44} = 0,22$$

în care : g = greutatea CO₂ în grame corespunzătoare la 1 ml Ba(OH)₂ 0,02 N (0,00044 g) ; M = greutatea mol. a CO₂ (44).

Relația de mai sus se deduce printr-o regulă de trei simplă ținând cont de legea lui Avogadro.

Rezultatul se raportează la ‰, exprimându-se în grame la ‰ și milimoli

$$\left(\frac{g \cdot \text{‰} \times 1000}{\text{greut. moleculară}} = \frac{g \cdot \text{‰} \times 1000}{44} \right)$$

Sensibilitatea metodei : 0,10 mg CO₂.

Eroarea medie $\leq \pm 1\%$.

În tabelul nr. 3 de mai jos dăm rezultatele obținute în verificarea metodei propuse, pe soluții etalon de carbonat de sodiu și pe vin spumos aditionat cu etalon de carbonat de sodiu.

Tabelul nr. 3

| Nr. crt. | CO ₂ conținut în vin mg | — a — CO ₂ adăugat mg | — b — CO ₂ găsit mg | Diferențe | Eroare % |
|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------|
| 1 | — | 10,00 | 9,88 | 0,12 | -1,20 |
| 2 | — | 10,00 | 9,90 | 0,10 | -1,00 |
| 3 | — | 10,00 | 10,00 | 0 | 0 |
| 4 | — | 20,00 | 19,80 | 0,20 | -1,00 |
| 5 | — | 20,00 | 19,86 | 0,14 | -0,70 |
| 6 | — | 40,00 | 39,70 | 0,30 | -0,70 |
| 7 | — | 40,00 | 40,00 | 0 | 0 |
| 8 | — | 40,00 | 39,80 | 0,20 | -0,50 |
| 9 | 14,50 | 5,00 | 19,56 | 0,06 | +1,10 |
| 10 | 14,50 | 10,00 | 24,36 | 0,14 | -1,40 |
| 11 | 14,50 | 15,00 | 29,30 | 0,20 | -1,20 |
| 12 | 14,50 | 20,00 | 29,40 | 0,10 | -0,50 |
| 13 | 22,20 | 10,00 | 32,15 | 0,05 | -0,50 |
| 14 | 22,20 | 15,00 | 37,10 | 0,10 | -0,70 |
| 15 | 22,20 | 20,00 | 42,00 | 0,20 | -1,00 |
| 16 | 22,20 | 30,00 | 52,10 | 0,10 | -0,30 |

IV. Determinarea glicerinei.

Glicerina este unul din produsele principale ale vinului și cunoașterea conținutului său prezintă o deosebită importanță atât în ceea ce privește aprecierea calității vinului, cât și în ceea ce privește depistarea unor fraude, cum ar fi glicerizarea și alcoolizarea.

Pentru determinarea glicerinei s-au propus numeroase metode. Unele dintre acestea se bazează pe reacția de oxidare a glicerinei cu acid peri-

odic, al cărui exces se determină fie iodometric, fie prin reducerea cu acid arsenios și titrarea excesului acestuia cu iod [14], [15], [16], [22], [32], [33], [36].

Alte metode, bazate pe aceeași reacție de oxidare, determină titrimetric aldehida formică (formată, sub formă de combinațiune sulfitică) sau colorimetric cu acid cromotrop [22].

O altă serie de metode se bazează pe oxidarea glicerinei la acetonă, care, prin anhidrizare internă în mediu sulfuric, se transformă în metilglioxal, determinând colorimetric cu codeină culoarea albastră [10] sau pirocatehină, culoarea violetă [18].

Alte metode se bazează pe oxidarea glicerinei cu KMnO_4 și dozarea colorimetrică a aldehydei [46], obținută cu reactiv Schiff [12] sau cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și dozarea titrimetrică a excesului de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Unele metode se bazează pe transformarea glicerinei în acid oxalic și determinarea acestuia [21] sau combustia glicerinei cu acid cromosulfuric și determinarea CO_2 format, iar altele se bazează pe extragerea glicerinei cu alcool-eter și determinarea ei prin cântărire.

În toate aceste metode, problema principală care se pune este cea a separării glicerinei de zaharuri și acid tartric, în special, care interferează rezultatele.

În acest scop se folosesc o serie de defecanți ca :

— acetat neutru de plumb și hidroxid de bariu, în mediu alcoolic ; tehnica *F l e u r y - F a t ô m e* [14] ;

— subacetat de plumb și $\text{CaO} + \text{CuSO}_4$: tehnica *Èspil* (13) ;

— subacetat de plumb în mediu amoniacal : tehnica *Q u e r i z, V a s - c o n c e l l o s, E. L e n c a s t r e* [32] ;

— subacetat de plumb și CaO , în mediu alcoolic : tehnica *P e y n a n d* [30] ;

— CaO , în mediu alcoolic, și extragerea glicerinei cu acetonă, acetat de isopropil sau eter : tehnica *F e r r e - M i c h e l* [15].

Metoda oficială de dozare a glicerinei din vin [36] se bazează pe reacția *M a l a p r a d e* [28] de oxidare a acestuia cu acid periodic la rece, și titrarea iodometrică a excesului de acid periodic.

Îndepărtarea substanțelor interferente se face printr-o defecare dublă (acetat de plumb + bioxid de bariu) la cald ($50-55^\circ\text{C}$), timp de 10-12 ore, cu prealabila îndepărtare a excesului de acetat de plumb cu sulfat de sodiu. Se lucrează cu 50 ml vin, oxidarea făcându-se cu 5 ml HIO_4 0,2 N.

Studiind condițiile de lucru date de această metodă, s-a constatat că defecarea dublă preconizată este inutilă, ea complicând tehnica de lucru. O defecare unică cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ în mediu puternic alcoolic (90°C) este suficientă. În ceea ce privește temperatura optimă necesară — este cea a camerei ($18-20^\circ\text{C}$), iar timpul de acțiune a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ este de 12 ore. De asemenea, cantitatea de 3,75 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ maximă utilizată pentru defecarea a 50 ml vin (vinuri dulci), este insuficientă, defecarea optimă necesitând cantități duble de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 7,50 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pentru 50 ml vin.

Datele obținute în studierea condițiilor de lucru date de metoda de mai sus sînt consemnate în tabelul nr. 4.

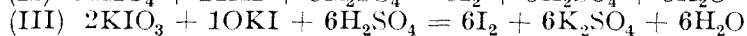
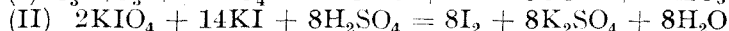
Tablul nr. 4*

| Nr. crt. | Natura vinului | Glicerină (g‰) | | | | Diferențe |
|----------|--------------------|--|--|-------------------------|--------------------|-----------|
| | | Defecare simplă cu Ba(OH) ₂ | Defecare dublă cu Pb(CH ₃ -COO) ₂ și Ba(OH) ₂ | Temperatura de defecare | Timpul de defecare | |
| 1 | Aligote 1960 | 12,03 | 12,88 | 50 °C | 1 h | 0,85 |
| 2 | " 1960 | 12,88 | 12,88 | " | 12 h | 0 |
| 3 | Feteasca 1960 | 11,04 | 11,70 | " | 12 h | 0,66 |
| 4 | Pinot gris 1960 | 9,43 | 9,89 | " | 12 h | 0,46 |
| 5 | Cabernet 1960 | 10,35 | 11,27 | " | 12 h | 0,92 |
| 6 | Pinot gris 1960 | 6,21 | 7,50 | " | 12 h | 1,38 |
| 7 | Pinot noir 1960 | 10,04 | 10,50 | " | 12 h | 0,46 |
| 8 | Băbeasca 1960 | 9,20 | 10,70 | " | 12 h | 1,50 |
| 9 | Sauternes 1960 | 9,43 | 10,31 | " | 12 h | 0,88 |
| 10 | Muscot Otonel 1960 | 10,12 | 10,31 | 20 °C | 12 h | 0,19 |
| 11 | Amestec roș 1960 | 13,86 | 14,05 | " | 12 h | 0,19 |
| 12 | Grasă roș 1960 | 14,72 | 15,41 | " | 6 h | 0,69 |
| 13 | Amestec alb 1960 | 7,59 | 7,83 | " | 12 h | 0,24 |
| 14 | " " " " | 7,59 | 7,90 | " | 12 h | 0,31 |
| 15 | " " " " | 7,59 | 8,05 | " | 8 h | 0,46 |
| 16 | " " " " | 7,59 | 8,00 | " | 8 h | 0,41 |
| 17 | Tămioasă 1960 | 9,43 | 9,89 | " | 12 h | 0,46 |
| 18 | " " " " | 9,36 | 9,43 | " | 12 h | 0,06 |

Cercetările noastre ne-au condus în cele din urmă la elaborarea a două micrometode, pe care le propunem ca metode STAS — una titrimetrică și alta colorimetrică, ambele avînd aceeași valoare științifică, utilizarea unuia sau a altuia depinzînd de utilizarea laboratorului respectiv sau de preferința fiecăruia.

A. Micrometoda titrimetrică.

Ce propunem se bazează pe reacția Malaprade de oxidare a glicerinei cu acid periodic [28], [36], după prealabila defecare a soluției cu Ba(OH)₂ în mediu puternic alcoolic și titrarea iodometrică a sumei exces acid periodic + acid iodic format, conform reacțiilor:



În reacția (I) de mai sus, la o moleculă HIO₄ corespunde o moleculă HIO₃, cu punerea în libertate a unui atom de oxigen, căruia îi corespund 2 atomi de hidrogen; echivalentul gram deci al HIO₄ va fi:

$$\text{Echiv. g} = \frac{\text{Pond. mol. HIO}_4}{2} = \frac{230}{2} = 115 \text{ g HIO}_4$$

* Vinurile luate în lucru au fost în prealabil adiționate cu 80 g glucoză ‰.

Pe de altă parte, o moleculă de glicerină consumă două molecule sau 4 echivalenți gram de acid periodic și ca atare, la un echivalent gram de HIO_4 va corespunde :

$$\frac{\text{pond. mol. } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}{4} = \frac{92}{4} = 23 \text{ g glicerină}$$

Titrarea cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ însumează iodul eliberat de HIO_3 format în urma oxidării glicerinei și de excesul de HIO_4 adăugat conform reacției I.

Iodul corespunzător HIO_4 consumat de glicerină va fi diferența dintre iodul corespunzător martorului (cantitatea de HIO_4 luată în lucru) și suma de mai sus.

Reactivi necesari

1. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ p.a. în pulbere.
2. Alcool etilic rectificat 96°.
3. Soluție de periodat de potasiu 0,05 N : se pune 5,75 g KIO_4 ($\frac{\text{Echiv. g } \text{KIO}_4}{20} = 5,75 \text{ g } \text{KIO}_4$), într-un balon cotat de 1000 ml, se adaugă puțină apă distilată și 25 ml H_2SO_4 conc. p.a. ($d = 1,84$); după completa solvire, se completează la semn cu apă distilată (1 ml = 0,0023 g glicerină).
4. Acid sulfuric conc. p.a. ($d = 1,84$).
5. Soluție de KI — 20%.
6. Soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N : 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se solvă la 1000 ml apă distilată fiartă și răcită; se stabilește factorul soluției pe soluția de KIO_4 — 0,05 N de mai sus.
7. Soluție de amidon, 1 %.

Tehnica de dozare. Într-o eprubetă gradată, de capacitate de circa 30 ml, se pune 1,50 g pulbere de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, se adaugă, cu ajutorul unei micropipete verificate 1 ml vin, și se lasă în repaus, la temperatura camerei, timp de 10—12 ore. Se adaugă apoi în mici porțiuni și sub agitare continuă circa 15 ml alcool 96°, se lasă în repaus o oră, se completează cu alcool până la volumul de 20 ml, se agită bine și se filtrează printr-un filtru uscat. Din filtrat se ia 4 ml, ceea ce reprezintă 0,2 ml vin soluție inițială, se aduce într-un Erlenmayer de capacitate circa 100 ml, se adaugă, cu ajutorul unei semimicrobiurete 5 ml KIO_4 0,05 N, se lasă în repaus, la temperatura camerei, timp de 20 de minute, se adaugă 20 ml apă distilată, 0,5 ml KI, 20%, și se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,1 N, dintr-o semimicrobiuretă, până se obține o culoare galbenă deschis, după care se adaugă 1 ml soluție de amidon 1%, continuându-se titrarea cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ până la incolor.

În paralel se face și o probă martor cu aceiași reactivi, la care, în loc de filtrat, se adaugă apă distilată (2 ml), procedându-se exact ca mai sus.

1931, I, 901, tab. 213). Se cîntărește apoi, la balanța analitică, o cantitate de glicerină, într-un balonaș cotat, cu precauțiile necesare, pentru a se evita absorbția apei, și se calculează cantitatea reală de glicerină aflată în proba cîntărită. Se completează cu apă distilată la semn și se omogenizează. Din această soluție etalon de bază se fac apoi diluțiile convenabile care să cuprindă 1—10 mg glicerină pe ml, din care se ia 1 ml, se adaugă 10 ml apă de brom saturată și proaspătă și se procedează mai departe, așa cum se arată mai jos, la tehnica dozării.

Tehnica de lucru. Se defecă vinul, așa cum s-a arătat la micrometoda titrimetrică și anume: într-o eprubetă gradată, de capacitate circa 30 ml, în care s-a pus în prealabil 1,5 g pulbere de $Ba(OH)_2$, se adaugă, cu ajutorul unei micropipete verificate 1 ml vin, și se lasă în repaus 10—12 ore. Se adaugă apoi, în mici porțiuni și sub agitare continuă, circa 7—8 ml alcool 96°. Se lasă în repaus timp de o oră, se completează cu alcool pînă la volumul de 10 ml, se agită bine și se filtrează printr-un filtru uscat. Din filtrat se ia 5 ml, ceea ce reprezintă 0,5 ml vin, se aduc într-o capsulă de porțelan, în care s-a pus în prealabil 2—3 ml apă distilată, și se evaporă la temperatura de 40—50°C și la presiune redusă, folosindu-se o etuvă electrică cu temperatura reglabilă și vid, de tipul aceleia din figura de mai jos, pînă la completa eliminare a alcoolului, cînd în capsulă mai rămîne circa 1 ml din apa adăugată. Se lasă să

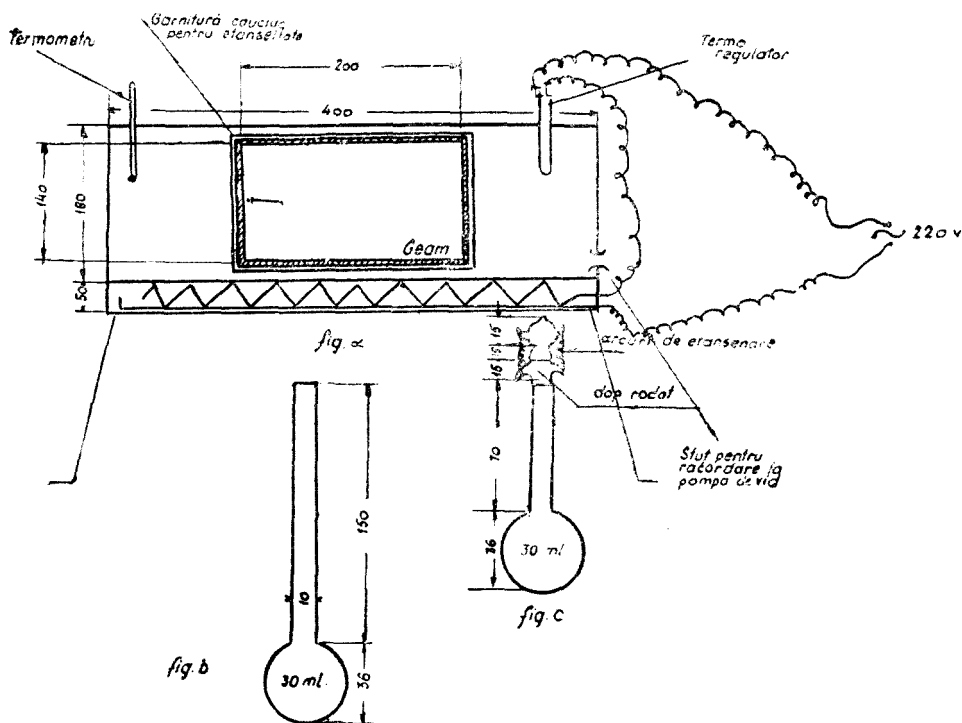


Fig. 4.

se răcească capsula, se adaugă 5 ml apă de brom saturată și proaspăt preparată și se aduce cantitativ, spălându-se capsula de două ori cu câte 2 ml apă de brom, într-un balonaș de forma celui de mai jos, ermetic închis, cu dop rodat, fixat prin arcuri de oțel, sau închis la flacăra unui bec. Se pune balonașul în interiorul unei băi marie în fierbere, unde se menține timp de 30 de minute. Se lasă să se răcească, se deschide balonașul și se aduce conținutul cantitativ într-o eprubetă gradată, la 10 ml, în care s-a pus în prealabil circa 0,5 g zinc pulbere. Se completează la semn cu apă distilată, se agită energic pînă la dispariția bromului și se filtrează. Din filtrat se ia 1 ml (0,05 ml vin inițial), se aduce într-o altă eprubetă gradată, se adaugă 1 ml soluție apoasă de pirocatehină 5% proaspăt preparată și 8 ml H_2SO_4 conc. p.a. ($d = 1,84$) lipsit de SO_3 ; se lasă în repaus 15—20 de minute, se completează la semn (10 ml) cu H_2SO_4 conc., se omogenizează și se colorimetrează, folosindu-se colorimetrul Dubosecq sau un fotocolorimetru.

Pentru fotocolorimetrul „Dr. B. Lange, model VII”, folosind cuva de 10 ml, curbele de etalonare sînt cele de mai jos :

- curba I, pentru cazul colorimetrării cu filtrul orange OG_2
- curba II, pentru cazul colorimetrării fără filtru.

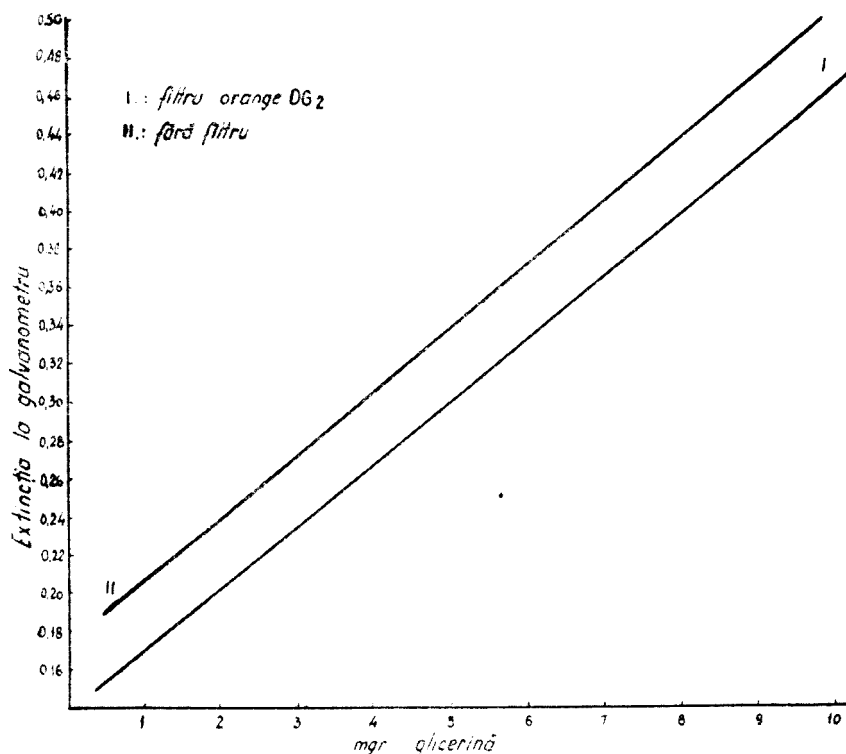


Fig. 5. Curba de etalonare la fotocolorimetrul Lange-VII pentru determinarea colorimetrică a glicerinei — (cuva 10 ml).

Stabilirea punctului zero și 100 al colorimetrului se face punându-se în cuva colorimetrului amestecul făcut în prealabil dintre : 1 ml apă distilată + 1 ml soluție pirocatehină + 8 ml SO_4H_2 conc.

Rezultatul citit pe curbă (mg. glicerină) se raportează apoi la ‰ exprimându-se în gr. la ‰ și milimoli $\left(\frac{\text{g glicerină la } \text{‰}}{\text{greut. moleculară}} = \frac{\text{g glicerină la } \text{‰}}{92} \right)$,

Sensibilitatea metodei : 1 mg glicerină în probă.

Limitele de determinare : 1—15 mg glicerină în probă.

Eroarea medie $\leq \pm 1\%$ substanță pură.

Verificînd tehnica de mai sus pe vin, cu sau fără adaos de etalon, se obțin rezultatele consemnate în tabelul nr. 6. Din analiza acestui tabel se constată că metoda propusă se încadrează ca o metodă științifică, eroarea medie fiind de circa $\pm 1,2\%$ substanță pură (glicerină). Metoda este aplicabilă tuturor vinurilor (dulci sau seci) și se pretează la determinări în serie.

Tabelul nr. 6

| Nr. crt. | Glicerină (mg în proba colorimetrată — 0,05 ml vin) | | | | Eroare ‰ | Observații |
|----------|--|---------|-------|-----------|-------------|--|
| | Conținut | Adăugat | Găsit | Diferențe | | |
| 1 | 0,28 | — | 0,28 | — | — | Vinul analizat conține 86 g zaharuri reducătoare ‰ |
| 2 | 0,28 | — | 0,28 | — | — | |
| 3 | 0,28 | 0,25 | 0,52 | -0,01 | -1,80 | |
| 4 | 0,28 | 0,37 | 0,66 | -0,01 | -1,50 | |
| 5 | 0,59 | — | 0,59 | — | — | Vinul analizat conține 3,70 g zaharuri reducătoare ‰ |
| 6 | 0,59 | — | 0,59 | — | — | |
| 7 | 0,59 | 0,15 | 0,75 | -0,01 | -1,20 | |
| 8 | 0,59 | 0,25 | 0,84 | 0 | 0 | |
| 9 | 0,59 | 0,35 | 0,95 | -0,01 | -1,00 | |
| 10 | 0,59 | 0,50 | 1,10 | -0,01 | -0,96 | |

În tabelul nr. 7 se dau rezultatele obținute din determinarea glicerinei dintr-o serie de vinuri, prin ambele metode propuse, din care reiese că cele două metode propuse : titrimetrică și colorimetrică, dau rezultate similare, folosirea uneia sau alteia depinzînd de preferința fiecăruia.

Tabelul nr. 7

| Nr. crt. | Mg. glicerină ‰ | | | Observații |
|----------|-----------------------------|------------------------------|-----------|------------|
| | micrometoda titrimetrică | micrometoda colorimetrică | diferențe | |
| 1 | 5,60 | 5,55 | -0,05 | |
| 2 | 5,60 | 5,60 | 0 | |
| 3 | 8,25 | 8,20 | -0,05 | |
| 4 | 8,25 | 8,35 | +0,10 | |
| 5 | 10,04 | 10,10 | +0,06 | |
| 6 | 10,04 | 10,07 | +0,03 | |
| 7 | 11,80 | 11,70 | -0,10 | |
| 8 | 11,80 | 11,85 | +0,05 | |

BIBLIOGRAFIE

1. Blanchetière A., „Bull. Soc. Chim. France”, 1923, **33**, 807; „C.Z.”, 1923, **IV**, 532
2. Barrenscheen H. K. și Messiner L., „Biochem. Ztschr.”, 1927, **189**, 308; „C.Z.”, 1928, **I**, 1981.
3. Barber-Kolthoff, „Journ. Amer. Chem. Soc.”, 1928, **51**, 1625; 1929, **51**, 3233; „C.Z.”, 1928, **II**, 589; „C.Z.”, 1930, **I**, 1184.
4. Botezatu M., „Mikrochemie”, 1936, **XXI**, 68.
5. Bode G. și Hembd K., „Ann. falsif.”, 1922, 303; Machelcidt. Ann. Bras. et Dist.”, 1922, **21**, 327.
6. Blom J. și Lund I., „Woch. Brau.”, 1934, **2**, 51, 60–62; „Ann. falsif.”, 1934, 297.
7. Breh-Gaebler, „J. of biol. chem.”, 1930, **87**, 81.
8. Mc. Cance-Shipp, „Biochem. J.”, 1931, **25**, 449.
9. Claudatus I., „Ann. sci. de l’Univ. de Jassy”, 1937, 23.
10. Coquet C. de, „Congrès intern. de vigne et vin”, Bordeaux, 1929, 86.
11. Crowter L. M. și Martin W. S., „Bull. Soc. Chim. de France”, 1925, nr. 1; „Ann. falsif.”, 1925, 423.
12. Dingemans, „C.Z.”, 1933, 529.
13. Eșpil, „Bull. Soc. Chim.”, 1936, 1335.
14. Fleury-Fatôme, „Ann. fermentations”, 1935, 285.
15. Ferré-Michel, „Ann. fals. fraudes”, 1938, 86, 90.
16. Fanteyne, Mikrochemie, 1933, **11**, 289.
17. Ghimicescu G. h., și Kapri A., „Studii și cercet. științ. Acad. R.P.R., Filiala Iași”, 1953, 313.
18. Ghimicescu G. h., „Ann. scient. de l’Univ. de Jassy”, **XXI**, fasc. 1–4, p. 346–351.
19. Ghimicescu G. h., „Ann. scient. de l’Univ. de Jassy, **XXI**, 333–338.
20. Ghimicescu G. h. și Ghimicescu Camelia, „Studii și cercet. științ., Acad. R.P.R., Filiala Iași”, 1954, nr. 1–2, 234–238.
21. Guido Verona D., „Staj. sperim. agr. Ital.”, 1910, 656.
22. Jaumes P., *Analyse des vins*, 1951, Librairie Poulin, Montpellier.
23. Jarvinen K. și Sumelins O., „Ch. et Ind.”, 1924, **5**, 892; „Ann. fals.” 1924, 360.
24. Kahane E., „Bull. Soc. Chim. France”, 1930, **47**, 382, 390; „C.Z.”, 1930, **II**, 2675.
25. Kling A., *Méthodes actuelles d’expertises*, t. III, 1923, 248, 120.
26. Leulier A., Velluz L., Goiffon H., „Bull. Soc. Chim. Biol.”, 1928, **10**, 891 și 204; 1933, **15**, 162.
27. Lieb-Krainick, „Mikrochemie”, 1931, **9**, 367.
28. Malaprade, „Bull. Soc. Chim.”, 1928, **43**, 683.
29. Mousseron M., „Bull. Soc. Chim. Biol.”, 1931, 831.
30. Peynand, Bull. of Int. vin.” 1947, **196**, 38.
31. Pasteur-Reboul (citată după J. Ribéreau-Gayon și E. Peynand), *Analyse et controle des vins*, Paris, Librairie Béranger, 1951, 254.
32. Queriz, Vasconcellas și Lencastre E., „Ann. Inst. Vinho Porto”, 1946, 33.
33. Ribéreau Gayon J. și Peynand E., *Analyse et controle des vins*, 1958, Librairie Polytechnique C. Béranger, Paris.
34. Rappaport M., „Klin. Wo.”, 1933, **12**, 1774.
35. Semichon L., Flangy M. și Lamazon-Betbeder M., „Ann. falsif., fraudes”, 1930, **23**, 517.
36. STAS-R.P.R. 6181/960 (Oficiul de Stat pentru Standarde).
37. Tissier M. și Bénard H., „C.Z.”, 1928, **II**, 2582.
38. Weinbach, „J. Biol. Chem.”, 1935, **110**, 95.
39. Wiggins W. R. și Wood Ch. E., „Journ. Inst. Petrol, Technologists”, 1935, **21**, 105; „C.Z.”, 1935, **I**, 3966.
40. Kramer Tisdol, „Journ. Biol. Chem.”, 1921, 339.

К ИССЛЕДОВАНИЮ МИКРО И ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА ВИНОВ (I)

(Резюме)

Изучается применение микро и полумикроанализа ввиду определения ионов Na^+ , K^+ двуокиси углерода и глицерина из вина.

1. Ввиду определения иона Na^+ предлагается техника, основанная на его осаждении в виде тройной соли, ацетата уранила-магния-натрия, нерастворимого в спирте, после предварительного отстранения интерференционных ионов и колориметрического определения уранилового радикала с помощью железистосинеродистого калия.

2. Ввиду определения иона K^+ предлагается техника, основанная на его осаждении в виде натриево-кальевого кобальтинтрипта и на колориметрическом определении группы NO_2^- с помощью искусственного салипиррина.

3. Определение двуокиси углерода основано на её увлечении и улавливании в $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 N, используя соответствующую аппаратуру, и на титровании с HCl 0,02 N, в присутствии фенолфталеина, как индикатора, в условиях отсутствия внешней CO_2 .

4. Ввиду определения глицерина предлагаются два микрометода:

а) *титрометрический микрометод*, основанный на реакции Malaprade окисления глицерина в холодном состоянии с помощью йодной кислоты и на йодометрическом титровании избытка йодной кислоты.

б) *колориметрический микрометод*, основанный на окислении глицерина с помощью бромной воды и на колориметрическом определении конденсационного соединения метилглиоксала, образованного с помощью пирокатехина в сильно сернокислотной среде.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA MICRO ET DE LA SEMI-MICROANALYSE DES VINS (I)

(Résumé)

Les auteurs étudient l'application de la micro- et de la semimicroanalyse pour déterminer l'ion Na^+ et K^+ du bioxyde de carbone et de la glycérine du vin.

1. Pour déterminer l'ion Na^+ , ils proposent une technique basée sur la précipitation de celui-ci sous forme de sel triple d'acétate d'uranyle-magnésium-sodium insoluble dans l'alcool, après l'éloignement préalable des ions interférents, et sur la détermination colorimétrique du radical uranylique avec du ferrocyanure de potassium.

2. Pour déterminer l'ion K^+ , on propose une technique basée sur la précipitation de ce dernier sous forme de cobaltinitrite sodico-potasique et sur la détermination colorimétrique du groupe NO_2^- avec de la salypyrine acétique.

3. La détermination du bioxyde de carbone se fonde sur l'entraînement et le captage de celui-ci dans $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 N, en utilisant un appareillage adéquat, et sur le titrage à l'abri de CO_2 , avec HCl 0,02 N, en présence de la phénolphthaléine comme indicateur.

4. Pour la détermination de la glycérine on propose deux microméthodes :

a) *une microméthode titrimétrique*, basée sur la réaction Malaprade, d'oxydation de la glycérine par l'acide periodique à froid, et le titrage iodométrique de l'excès d'acide periodique ;

b) *une microméthode colorimétrique*, basée sur l'oxydation de la glycérine par l'eau de brome et la détermination colorimétrique du produit de condensation du méthylglyoxal résultant de la pyrocatechine, en milieu fortement sulfurique.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA FENOXATIINEI (III)

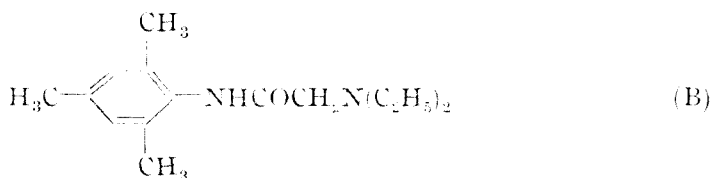
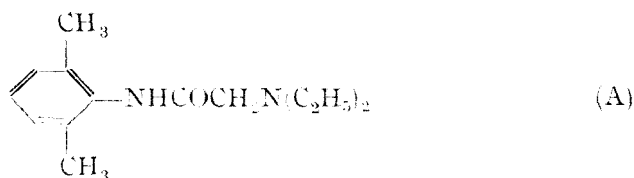
Sinteza unor N-fenoxatiin-amino-acetamide N'disubstituie și a unor N-fenoxatiin-amino-propionamide N'disubstituie

de

G. VASILIU, O. MAIOR, stud. R. POP

Numeroase substanțe din clasa N-arilaminoacetamidelor N'disubstituie cu formula generală: $\text{Ar-NHCOCH}_2\text{-NR}_2$ au acțiune anestezică locală.

Dintre ele xilocaina (A) și mezocaina (B) sînt utilizate frecvent în practica medicală [1-3].



Proprietățile farmacodinamice superioare ale xilocainei față de alte anestezice locale, au indus o serie de studii în vederea descoperirii unor compuși și mai activi, din această clasă de substanțe.

În acest sens au apărut în ultimii ani, numeroase publicații în legătură cu sinteza unor analogi și homologi ai xilocainei.

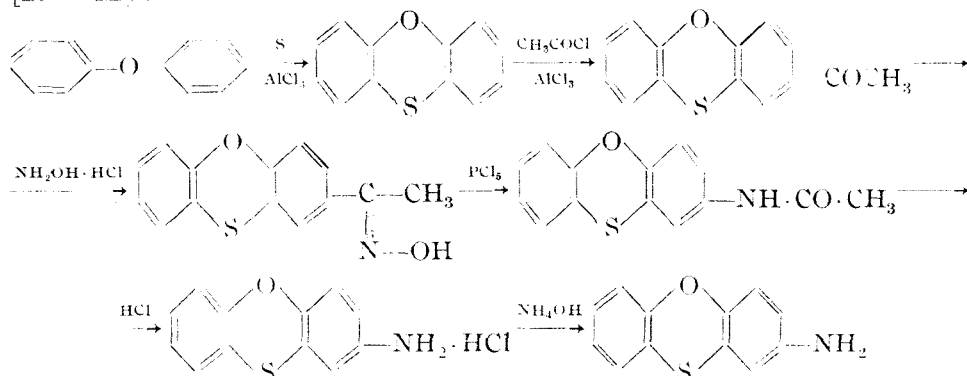
Dintre aceste studii amintim lucrările în care nucleul benzenic din molecula xilocainei a fost substituit cu cel naftalenic, antrachinonic, fluorenic sau cu heterociclii ca: piridină, pirazol, benzotiazol, etc. [3-6] precum și cercetările sistematice începute de G. T s a t s a s și G. D e d o p o u l e n [7] în care nucleul benzenic este substituit în poziția para cu alchileteri.

Din analiza acestor lucrări a început să se schițeze o corelație între structura chimică și acțiunea anestezică locală, în cadrul acestei clase de substanțe, fapt ce justifică continuarea studiilor în această direcție [4].

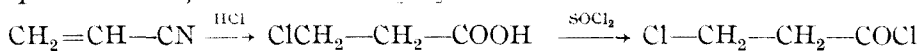
Pe linia acestor cercetări ne-am propus să sintetizăm substanțe din clasa N-arilaminoacetamidelor N'-disubstituite și a N-arilaminopropionamidelor N'-disubstituite în care restul aril să fie reprezentat de nucleul fenoxatiinei.

Materiile prime respectiv 2-amino-fenoxatiina, clorura de cloracetil și clorura de clorpropionil au fost sintetizate prin metode cunoscute în literatură și cu randamente apropiate de valorile indicate de autorii respectivi.

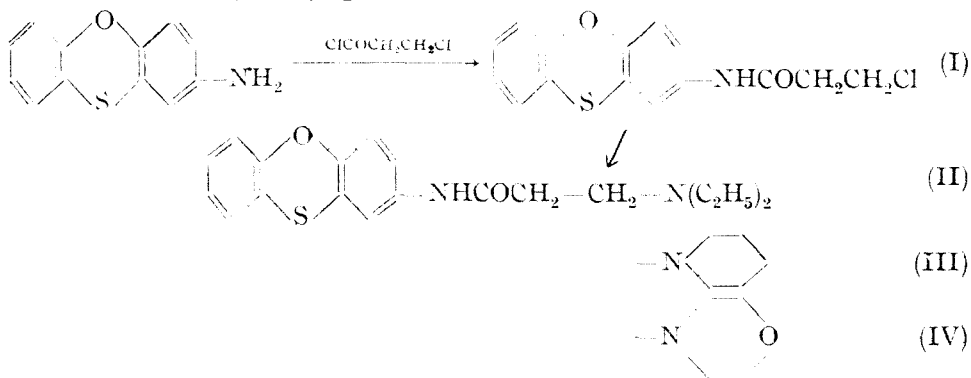
Astfel, 2-amino-fenoxatiina a fost preparată pe următoarea cale [10 — 11] :



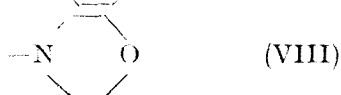
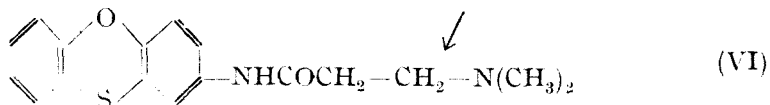
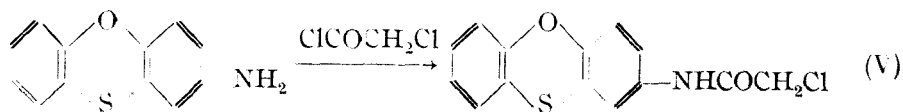
Clorura de β -clorpropionil a fost obținută pornind de la acrilonitril după Nazarov și colaboratorii [12] :



Prin acțiunea clorurii de clorpropionil asupra 2-aminofenoxatiinei în mediul de acid acetic glacial s-a obținut clorpropionil-fenoxatiinani-lida, care la rândul său a fost condensată în mediul de etanol absolut cu dietilamina, morfolina și piperidina obținându-se cu randament între 60—90% substanțele așteptate :



O altă gamă de compuși s-a obținut prin reacții analoge pornind de la cloracetil-fenoxatiianilidă :



Prođușii de condensare a cloracetil-fenoxatiianilidei cu N-metil-piperazina, dietilamina și izobutilamina au fost greu de purificat și cristalizat și nu ne vom ocupa în această lucrare de ei.

Având în vedere faptul că fenoxatiina prezintă caracter aromatic, iar 2-aminofenoxatiina se comportă în reacțiile sale ca o amină aromatică [8 — 9] prezintă interes faptul dacă substanțele sintetizate de noi vor avea sau nu acțiune anestezică locală. Încercări preliminare pe cornee de iepure au evidențiat faptul că aceste substanțe (sub formă de clorhidrați) posedă acțiune anestezică locală.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Prepararea clorurii de clorpropionil.

S-a lucrat după Nazarov și colaboratorii [12] obținându-se randamente și caracteristici a compușilor sintetizați, apropiate de cele indicate de autori.

Prepararea clorurii de cloracetil.]

S-a obținut din acid monocloracetic și clorură de tionil după indicațiile lui B. Barnett [13].

Prepararea fenoxatiinei.

Se obține printr-o reacție Ferrario din difenileter, sulf și clorură de aluminiu anhidră [10]. P.t. 56—57°C.

Prepararea 2-amino-fenoxatiinei.

S-a lucrat după literatură, trecând prin fazele ce se văd în schema din partea generală a acestei lucrări, obținând aproximativ aceleași randamente și caracteristici ale compușilor intermediari și finali [11].

Sinteza clorpropionil-fenoxatiin-anilidei (I).

Peste 8 g 2-aminofenoxatiină dizolvată în 60 ml acid acetic glacial, prin agitare, cu termometru; se adaugă în picături 4,7 g clorură de clorpropionil. În tot acest timp temperatura amestecului de reacție se menține între 12—16°C. Totul se prinde în masă. Se mai lasă o oră la gheață, apoi 30 minute la temperatura camerei pentru desăvârșirea reacției. Amestecul se toarnă apoi într-o soluție de acetat de sodiu (aproximativ 30 g acetat de sodiu dizolvat în 80 ml apă). Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă și se recrystalizează din alcool etilic în prezență de cărbune animal. Se obține β -clorpropionil-fenoxatiinanilida sub formă de cristale aciculare aproape albe (randament 80%) p.t. 164—165°C.

Analiza.

| | C % | H % | N % |
|----------|-------|------|------|
| calculat | 58,82 | 3,92 | 4,58 |
| găsit | 58,70 | 3,81 | 4,32 |

Sinteza N'dietilamino-N-(2-fenoxatiinil)-amino-propionamidei (II).

Într-un balon cu fund rotund de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent, se dizolvă 1 g β -clorpropionil-fenoxatiinanilidă în 12 ml alcool etilic absolut și se adaugă 1 ml dietilamină. Se refluxează 4 ore pe baia marină. Se evaporă cea mai mare parte din alcool când se obține un ulei care cristalizează la ședere. Se spală terciul de cristale cu o soluție saturată de bicarbonat de sodiu. Se filtrează la trompă și se spală pe filtru cu apă. Cristalele obținute se usucă și se recrystalizează apoi cu cărbune din etanol absolut (răcire cu gheață și sare). Se obține un precipitat cristalin aproape alb p.t. 75—76°C. Randament 60%.

Analiza.

| | N % |
|----------|------|
| calculat | 7,95 |
| găsit | 7,53 |

Sinteza N'piperidino-N-(2-fenoxatiinil)-amino-propionamidei (III).

Produsul se obține prin condensarea β -clorpropionil-fenoxatiinanilidei (1 g) cu piperidina (1 ml) în alcool etilic absolut (12 ml). Se lucrează analog ca și pentru sinteza compusului descris anterior. Randament 88%. Pulbere cristalină aproape albă. P.t. 94—95°C.

Analiza.

| | N % |
|----------|------|
| calculat | 7,94 |
| găsit | 7,59 |

Sinteza N'morfolino-N-(2-fenoxatiinil)-amino-propionamidei (IV).

Se obține analog, prin condensarea β -clorpropionil-fenoxatiinanilidei (1 g) cu morfolină (1 ml) în alcool etilic absolut (12 ml). Randament 80%, pulbere cristalină albă. P.t. 116—117°C.

Analiza.

| | |
|----------|------|
| | N % |
| calculat | 7,86 |
| găsit | 7,96 |

Sinteza cloracetil-fenoxatiin-anilidei (V).

Peste 6 g 2-aminofenoxatiină dizolvată în 40 ml acid acetic glacial; se adaugă în picături agitând cu termometrul 3 g clorură de cloracetil. Se menține temperatura amestecului de reacție între 12—16°C. După adăugarea clorurei de cloracetil, amestecul păstos obținut se mai lasă la gheață o oră și apoi 30 minute la temperatura camerei. Se toarnă apoi într-o soluție de 25 g acetat de sodiu dizolvat în 60 ml apă. Precipitatul obținut se filtrează și se spală pe filtru cu apă. Se recristalizează din alcool etilic cu cărbune animal. Se obține cloracetil-fenoxatiinanilida sub formă de cristale aciculare albe. Randament 82%. P.t. 159—160°C.

Analiza.

| | | | |
|----------|-------|------|------|
| | C % | H % | N % |
| calculat | 57,53 | 3,42 | 4,79 |
| găsit | 57,61 | 3,30 | 4,58 |

Sinteza N-dimetilamino-N-(2-fenoxatiinil)-aminoacetamidei (VI).

Într-un balon cu fund rotund de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se dizolvă 1 g cloracetil-fenoxatiin-anilidă în 12 ml alcool absolut. Printr-un tub ce trece prin refrigerent și ajunge pînă în amestecul de reacție, se barbotează sub reflux pe baia marină, un curent slab de dimetilamină timp de 3 ore. Peste amestecul de reacție se adaugă 15 ml soluție saturată de acetat de sodiu în amestec cu bicarbonat de sodiu. Se obține un precipitat sub formă de fulgi albi. După filtrare și spălare cu apă, se recristalizează din alcool etilic cu cărbune animal. Se obțin cristale albe. P.t. 127—128°C, randament 75%.

Analiza.

| | |
|----------|------|
| | N % |
| calculat | 9,34 |
| găsit | 9,13 |

Sinteza N-piperidino-N-(2-fenoxatiinil)-aminoacetamidei (VII).

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent, se dizolvă 1 g cloracetil-fenoxatiinanilidă în 12 ml alcool etilic absolut, apoi se adaugă 1,1 ml piperidină. Se refluxează 4 ore. Se adaugă apoi 15 ml soluție saturată de acetat de sodiu în amestec cu bicarbonat de sodiu. Se obține un precipitat alb-gălbui. Se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din etanol cu cărbune animal. Se obțin cristale albe lucioase. P.t. 124°C, randament 85%.

Analiza.

| | | | | |
|----------|-------|------|------|------|
| | C % | H % | N % | S % |
| calculat | 67,06 | 5,88 | 8,23 | 9,41 |
| găsit | 66,85 | 6,11 | 7,91 | 9,56 |

Sinteza N'morfolino-N-(2-fenoxatiinil)-aminoacetamidei (VIII).

Se dizolvă 1,8 g cloracetil-fenoxatiinanilidă în 15 ml alcool etilic absolut, se adaugă 1,2 ml morfolină și se refluxează 4 ore pe baia marină. Se lasă pînă a doua zi. Se evaporă cea mai mare parte din alcool și peste pasta cristalină obținută se adaugă 20 ml soluție saturată de bicarbonat de sodiu. Se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din etanol. Se obțin cristale albe. P.t. 139—140°C, randament 70%.

Analiza.

| | C% | H% | N% |
|----------|-------|------|------|
| calculat | 63,16 | 5,26 | 8,19 |
| găsit | 63,48 | 5,62 | 7,29 |

CONCLUZII.

În această lucrare s-a descris sinteza unor N-fenoxatiin-aminoacetamide N'disubstituite și a unor N-fenoxatiin-aminopropionamide N'disubstituite prin condensarea clorpropionil-fenoxatiinanilidei respectiv cloracetil-fenoxatiinanilidei cu amine secundare.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehn. București, 1957, p. 118.
2. N. A. Preobrajenski și E. I. Ghenkin, *Himia organiceskih lekarstvennih veschestv*. Moscova-Leningrad, 1953, p. 193.
3. S. F. Torf, N. I. Kudriașova, N. B. Hromov Borisov și T. A. Mihaилоva, „Jurnal obșcei himii”, **32**, 1740 [1962].
4. E. M. Cerkasova și S. V. Bogatkov, „Uspehi himii”, **31**, 975 [1962].
5. P. N. Bhargava și K. A. Jose, „J. Indian Chem. Soc.”, **37**, 315 [1960].
6. P. N. Bhargava, Phulgam Rava, K. I. Singh, „J. Indian Chem. Soc.” **39**, 397 [1962].
7. Georges Tsatsas și Guioca-Dedopoulen, „Bull. Soc. Chim. France”, **1961**, 298.
8. Clara L. Deasy, „Chem. Reviews”, **32**, 173 [1943].
9. E. Lescot, Ph. Buu-Hoi, N. G. D. Young, „J. Chem. Soc. (London)”, **1956**, 2408.
10. *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, New-York, Coll. vol. II, p. 485.
11. J. P. Nobis, A. I. Blandinell și D. I. Blanc, „J. Amer. Chem. Soc.”, **75**, 3384 [1953].
12. I. I. Nazarov, S. M. Makin și A. F. Grapov, „Jurnal obșcei himii”, **27**, 89 [1957], 101.
13. Bary Barnett, „Chem. News.” **122**, 220 [1921]. C. A. **15**, 2627 [1921].

К ХИМИИ ФЕНОКСТИНА (III)

Синтез некоторых N' двузамещённых N-фенокстинаминоацетамидов и некоторых N' двузамещённых N-фенокстинаминопропионамидов

(Резюме)

В работе описан синтез некоторых N' двузамещённых N фенокстинаминоацетамидов путём конденсации хлорацетилфенокстинанлида (образованного посредством действия хлорида хлорацетила на 2-аминофенокстин) с помощью диметиламина, пиперидина и морфолина. Были также синтезированы N' двузамещённые N-фенокстинаминопропионамиды путём конденсации хлорпропиониланилида (образованного действием хлорида хлорпропионила на 2-аминофенокстин) с диэтиламино, пиперидином и морфолином.

CONTRIBUTIONS À LA CHIMIE DE LA PHÉNOXATHIINE (III)

Synthèse de N-phénoxathiine-amino-acétamides N'disubstitués et de N-phénoxathiine-amino-propyaoamides N'disubstitués

(R é s u m é)

Les auteurs décrivent en premier lieu la synthèse de N-phénoxathiine-aminoacétamides N'disubstitués par la condensation de la chloracétyle-phénoxathiine-anilide (obtenue par l'action du chlorure de chloracétyle sur la 2-amino-phénoxathiine avec la diméthylamine, la pipéridine et la morpholine.

De même on a synthétisé des N-phénoxathiine-amino-propyaoamides N' disubstitués par condensation de la β -chlore-propyonylphénoxathiine-anilide (obtenue par l'action du chlorure de B-chlore-propyonyle sur 2--amino-phénoxathiine) avec la diéthylamine, la pipéridine et la morpholine.

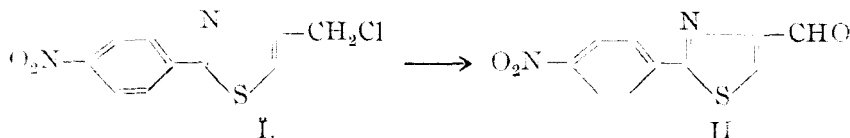
CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (IV)

Asupra nitrării unor derivați 4-formil și 4-carboxilici ai 2-fenil-tiazolilor. Sintezele acidului 2-(p-nitrofenil)-4-tiazolcarboxilic

de

ALEXANDRU SILBERG, ZOLTAN FRENKEL ȘI LIVIU CORMOȘ

Într-o notă anterioară [1] s-a arătat că 2(p-nitro-fenil)-4-clormetil-tiazolul (I) prin reacția Sommelet trece cu randamente foarte bune în 2(p-nitro-fenil)-4-formil-tiazol (II), cu P.T. 165°.



În lucrarea citată [1] produsul de plecare (I) s-a obținut prin nitrarea fără răcire cu acid azotic fumans în exces a 2-fenil-4-clor-metil-tiazolului și conform indicațiilor din literatură [2, 3] s-a obținut p-nitro-fenil-derivatul (I).

Deoarece din literatură [2, 3, 4, 5, 6, 7] rezultă că nitrarea fenil-tiazolilor decurge în general în poziția para a nucleului fenilic, indiferent de natura substituentului de pe nucleul tiazolic, s-a încercat obținerea produsului (II) și prin nitrarea directă a 2-fenil-4-formil-tiazolului (III). În acest caz însă în locul unui produs unitar nitrat în poziția para a nucleului fenilic, s-a obținut un amestec de doi mono-nitro-izomeri, impurificați cu urme de substanță cu conținut mai bogat în azot.

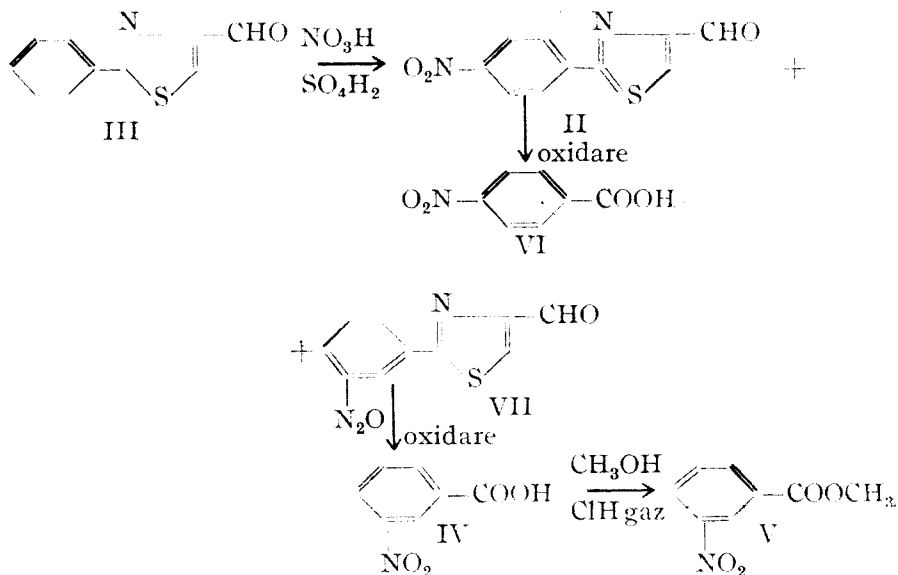
Deși din acest amestec nu s-a reușit separarea completă a indivizilor chimic puri, totuși după purificări repetate din diferiți solvenți, s-au obținut două fracțiuni, fiecare din ele conținând în cantitate preponderentă unul din mono-nitro-izomeri.

Pentru a determina poziția funcțiunii nitro în fiecare din cei doi derivați tiazolici, fracțiunile izolate, una cu P. T. 167–168°, cealaltă cu P.T. 145–146°, au fost supuse unei degradări oxidative. În cazul primei fracțiuni (cu P. T. 167–168°) s-a obținut prin oxidare energetică un produs cu P. T. 115–118°, care în molecula sa mai conținea azot, nu însă și sulf. Pe baza

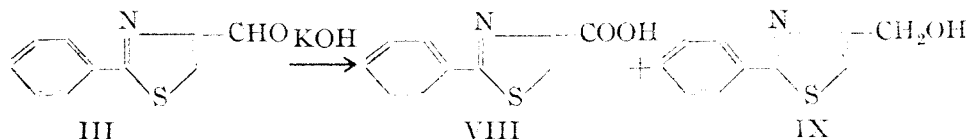
proprietăților și analizei elementare a produsului de oxidare (IV) cît și a esterului său metilic (V), s-a ajuns la concluzia că el este acidul m-nitro-benzoic (IV).

În cazul fracțiunii a doua cu P. T. 145—146°, prin oxidare energetică s-a obținut acidul p-nitro-benzoic (VI), cu P.T. 233°.

Din cele de mai sus rezultă că prin nitrarea 2-fenil-4-formil-tiazolului în condiții identice cu nitrarea produsului (I), se formează un amestec de 2(p-nitro-fenil)-4-formil-tiazol (II) și 2(m-nitro-fenil)-4-formil-tiazol (VII). Schema următoare redă cele expuse mai sus.

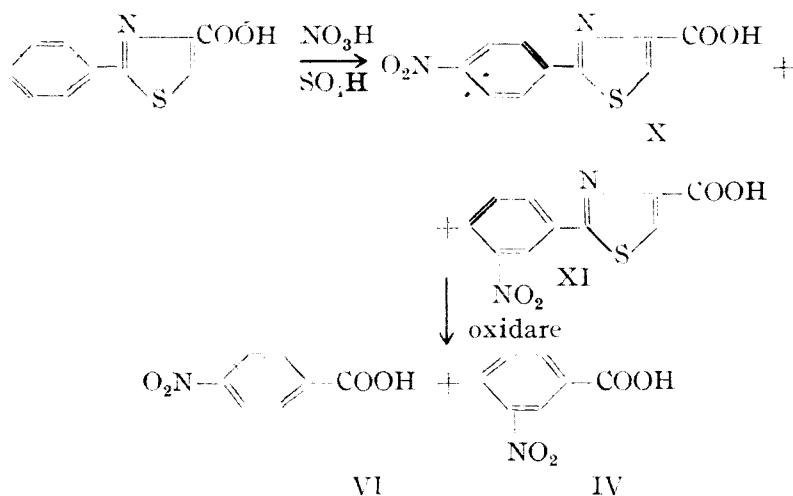


Nitrarea în poziția meta a fenil-tiazolilor fiind în dezacord cu datele din literatură [2, 3, 4, 5, 6, 7] s-a căutat să se dea o explicație acestui fapt nou, atribuind formarea acestui izomer în primul rînd influenței substituentului de ordinul doi (formil) legat de nucleul tiazolic. Pentru a aduce și alte dovezi asupra influenței substituentului din nucleul tiazolic asupra mersului nitrării fenil-tiazolilor, s-a încercat nitrarea în condițiuni similare a acidului 2-fenil-4-tiazol-carboxilic (VIII) obținut alături de alcoolul corespunzător (IX) prin dismutația Canizzaro a 2-fenil-4-formil-tiazolului (III) [8]



Prin nitrarea acidului (VIII) s-a obținut un produs care după repetate recristalizări din alcool și apă avea P. T. 192° și părea un produs unitar. Utilizând însă același proces de degradare oxidativă ca și în cazul aldehydelor studiate, s-a obținut și în acest caz un amestec de doi produși și anume acidul p-nitrobenzoic și acidul m-nitrobenzoic, separați pe baza diferenței lor de solubilitate în apă.

De aici rezultă că și în cazul nitrării acidului 2-fenil-4-tiazol-carboxilic (VIII) se formează doi nitroderivați, anume acidul 2(p-nitro-fenil)-4-tiazol-carboxilic (X) și acidul 2(m-nitrofenil)-4-tiazol-carboxilic (XI).

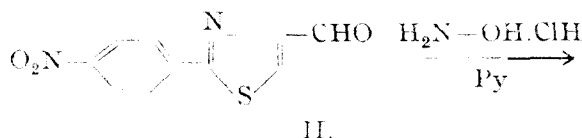


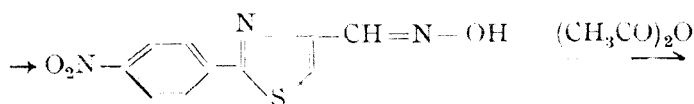
Deoarece unul din acești acizi și anume acidul 2(p-nitrofenil)-4-tiazol-carboxilic (X) ar putea să constituie produsul de plecare al unor amino-derivați cu mare importanță terapeutică, prin analogie cu alți produși de acest tip [5, 9] s-a încercat obținerea lui pe alte căi și în stare pură.

Ca punct de plecare în aceste sinteze s-a utilizat 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolul (II) obținut din clormetilderivatul corespunzător (I) la care poziția funcțiunii nitro a fost stabilită în mod incontestabil [2].

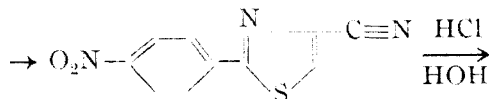
Iată aceste sinteze :

a) De la 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazol (II) s-a obținut oxima (XII) [10] care sub influența anhidridei acetice a fost trecută în nitrilul corespunzător (XIII). Nitrilul (XIII) sub acțiunea acidului clorhidric concentrat hidrolizează în acidul (X) care după recristalizări repetate din alcool are P. T. 228°.

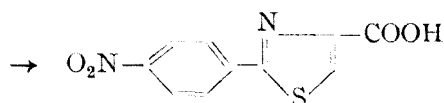




XII.



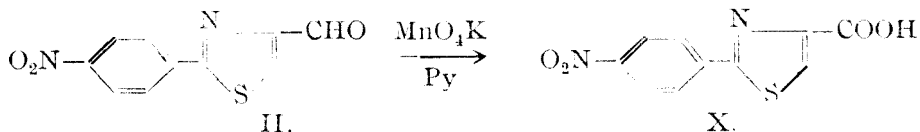
XIII.



X.

Metoda de mai sus [II] neutilizată în clasa tiazolilor, oferă posibilitatea de a sintetiza cu randamente satisfăcătoare unii acizi tiazolici, pe o cale blîndă care nu poate afecta nucleul tiazolic.

b) 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolul (II) prin oxidare la rece cu permanganat de potasiu în mediu de piridină, trece cu randamente bune (peste 50%) în acidul 2(p-nitrofenil)-4-tiazol-carboxilic cu P. T. 228°.



II.

X.

c) Oxidarea de mai sus decurge cu randamente și mai bune, în mediu de acetonă la fierbere. În acest caz însă durata reacției se prelungește la câteva ore (2–3 ore).

În literatură [5] este semnalat un alt acid de acest tip, acidul 2(p-nitrofenil)-5-tiazol-carboxilic, obținut cu randamente mici (15%) prin nitrarea directă în condiții mai blînde (răcire puternică) a acidului 2-fenil-5-tiazol-carboxilic. Este de presupus că și în acest caz are loc o diminuare a efectului de orientare a heterocicului ceea ce ar explica randamentele cu mult mai mici decît în nitrările precedente.

Pentru a vedea în ce măsură 2(p-nitrofenil)-tiazolii 4-substituiți pot fi nitrați în continuare, și în ce poziție se vor introduce substituenții următori (nitro), s-a încercat nitrarea în condiții mai energice la cca. 100° a 2(p-nitrofenil)-4-clorometil-tiazolului (I), (substituent de ordinul întâi pe heterociclu) și a 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolului (II), (substituent de ordinul doi pe heterociclu). În ambele cazuri rezultatele au fost negative, neobținându-se di- sau poli-nitro-derivații așteptați, la terminarea reacției recuperîndu-se în mare parte substanțele de plecare (I respectiv II). În cazul aldehidei (II) s-a mai obținut o foarte mică cantitate de produs de aseme-

nea mono-nitrat cu o foarte mare sensibilitate fotochimică, a cărei structură și proprietăți sînt în curs de cercetare.

Din încercările preliminare de mai sus rezultă că 2(p-nitrofenil)-tiazolii substituiți în poziția 4 a heterociclului, indiferent de ordinul acestui substituent, opun o mare rezistență față de introducerea în moleculă a unei noi grupări nitro.

Datorită caracterului aromatic al nucleului tiazolic [12, 13, 14, 15, 18, 19] pe baza datelor experimentale și a celor din literatură [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] se pot face unele comparații asupra nitrării fenil-tiazolilor și a unor clase cu structură înrudită ca difenilii, fenil-oxazolii, fenil-tiazolinele și fenil-oxazolinele.

În cazul fenil-tiazolilor și fenil-oxazolilor nesubstituiți [2, 3, 4, 16] nitrarea duce întotdeauna numai la p-nitrofenil-derivați, respectiv în cazul difenilului la un amestec de o- și para-derivați [17]. În acest caz heterociclul tiazolic și oxazolic respectiv cel de al doilea nucleu aromatic al difenilului îndeplinește rolul unui substituent de ordinul întâi grefat pe nucleul aromatic. Lipsa unor o-nitro-derivați în primele două cazuri se explică probabil prin motive sterice.

Nitrarea fenil-tiazolilor și fenil-oxazolilor care mai au pe heterociclu și un substituent de ordinul întâi decurge în general la fel ca și în cazul precedent [2, 3, 4, 16].

Este de presupus că prin analogie cu difenilul în aceste cazuri între cele două nuclee componente ale moleculei se stabilește un efect de conjugare dinamic, care are ca rezultat mărirea considerabilă a densității electronice în pozițiile para- și orto- a nucleului fenilic, în timpul reacției.

În cazul nitrării în condiții mai energice a fenil-tiazolilor substituiți în heterociclu cu un substituent de ordinul doi, reacția ia alt curs formîndu-se pe lângă p-nitrofenil-derivați și derivați substituiți în poziția meta. Apariția m-nitrofenil-derivaților se poate explica în primul rînd prin influența substituentului de ordinul doi, care provoacă o scădere a densității electronice a heterociclului în ansamblu și implicit scăderea densității electronice a nucleului fenilic în poziția o- și p-. Ca urmare nitrarea are loc la oricare din pozițiile libere ale nucleului fenilic, exceptînd pozițiile orto, blocate probabil datorită unor impedimente sterice. Desigur aici influențează și condițiile mai energice de nitrare.

Difenilul chiar dacă are un substituent de ordinul doi pe unul din nuclee, el se va nitra cu toate acestea pe celălalt nucleu în pozițiile o și p₂ [20], deci nucleul inițial substituit se va comporta mai departe ca un substituent de ordinul întâi, grefat pe cel de al doilea nucleu. De altfel cele relatate constituie doar un caz particular al unei reguli mai generale a polifenilbenzenilor și polifeniletilenilor din care rezultă că un substituent grefat pe unul din nuclee produce doar o foarte slabă perturbare electronică într-un alt nucleu al moleculei [21].

Comparînd nitrarea acestor două clase de substanțe rezultă un caracter aromatic mai limitat al nucleului tiazolic față de cel fenilic.

În sfîrșit fenil-tiazolinele și fenil-oxazolinele se nitrează întotdeauna în poziția meta a nucleului fenilic [6, 22, 23]. În acest caz prin dispariția caracterului aromatic al heterociclului, el va orienta substituția în nucleul

fenilic ca oricare substituent nesaturat de ordinul doi. Nici prezența unui substituent de ordinul întâi grefat pe heterociclu nu modifică orientarea nitrării pe nucleul aromatic. Din datele comparative de mai sus rezultă că în reacțiile de nitrare a fenil-tiazolilor, efectul de orientare variază în limite largi, în unele cazuri fiind apropiat de cel al nucleului fenilic, iar în altele fiind apropiat de cel al ciclului tiazolidinic, el fiind în funcție de natura substituenților greșați pe heterociclu, drept urmare și diversitatea produsilor finali ai nitrării fenil-tiazolilor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Nitrarea 2-fenil-4-formil-tiazolului (III).

În 4 cc. acid sulfuric conc. se solvă 1 g de aldehydă (III) și soluției acide i se adaugă treptat sub agitare un amestec de 1,6 cc. acid azotic fumans ($d = 1,5$) și 2,4 cc. acid sulfuric conc. După terminarea reacției soluția acidă se toarnă peste 100 g gheață zdrobită și precipitatul format se filtrează. Se obține astfel, după uscare cca 0,8 g produs nitrat de culoare crem. Prin extracția cu eter a produsului brut se separă două fracțiuni, una solubilă în eter (A) și cealaltă insolubilă (B). După evaporarea soluției eterice atât fracțiunea A cât și B se purifică prin recristalizări repetate din alcool și ulterior din apă. Frațiunea A purificată se topește la $145-146^\circ$ și nu dă depresiune la proba amestecului cu 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolul (II). Frațiunea B purificată are P. T. $167-168^\circ$ și dă o depresiune de peste 20° cu aldehyda (II).

Prin oxidarea fracțiunii A fie cu $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ și SO_4H_2 conc. la cald după indicațiile din literatură [5], fie cu MnO_4K în exces, în mediu apos puternic alcalin (0,2 g substanță + 1 g MnO_4K + 50 cc. H_2O + 5 cc. NaOH 30%, se fierb 3-4 ore) se obține un produs gălbui cristalin cu P. T. 233° , care nu dă depresiune la proba amestecului cu acidul p-nitrobenzoic, având toate proprietățile identice cu cele ale acestui acid.

Prin oxidarea fracțiunii B în condiții similare se obține un produs alb gălbui, microcristalin cu P. T. $115-118^\circ$, care nu dă depresiune la proba amestecului cu acidul m-nitrobenzoic și are proprietăți identice cu acesta din urmă.

Produsul oxidat reacționează cu metanolul sub influența ClH gazos dând un ester cu P. T. $70-75^\circ$ și proprietăți identice cu esterul metilic al acidului m-nitrobenzoic.

Formarea acestor produși de oxidare dovedesc că inițial prin nitrare s-a format un amestec de doi izomeri mononitrați și anume: 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolul (fracțiunea A) și 2(m-nitrofenil)-4-formil-tiazolul (fracțiunea B).

Analiza elementară

Fracțiunea A : N% calculat = 11,96 și N% găsit = 12,43

Fracțiunea B : N% calculat = 11,96 și N% găsit = 12,25

Produs de

oxidare (A) : N% calculat = 8,38 și N% găsit = 8,43

Produs de

oxidare (B) : N% calculat = 8,38 și N% găsit = 8,43

Nitrarea acidului 2-fenil-4-tiazolil-carboxilic (VIII).

Nitrarea acidului (VIII) s-a efectuat exact în condițiile nitrării aldehidei (III). Din 0,8 g produs inițial VIII s-a obținut 0,75 g produs nitrat. După recristalizări repetate din alcool și din apă se obține un produs de culoare crem cu aspect microcristalin, care se topește la 192°.

Prin oxidarea în condiții identice cu cazul precedent, a produsului nitrat se obține un amestec de acid p-nitrobenzoic și m-nitro-benzoic, separați pe baza solubilității lor diferite în apă.

Analiza elementară

Produsul de nitrare, N% calculat = 11,11; N% găsit = 11,31.

Produsul de oxidare, N% calculat = 8,38; N% găsit = 8,63.

Sintezele acidului 2-(p-nitrofenil)-4-tiazolil carboxilic (X).

a) 0,5 g 2(p-nitrofenil)-4-formil-tiazol (II) și 0,75 g clorhidrat de hidroxilamină se solvă într-un amestec de 2,5 cc. piridină și 5 cc. alcool etilic absolut și se fierbe soluția pe baie de apă timp de o oră, interval în care se depune oxima XII formată. După răcirea soluției, se filtrează oxima formată, de culoare galben deschisă. Se obține astfel ceva mai mult de 0,5 g oximă brută care după recristalizări repetate din alcool apos (70%), are o culoare galbenă și se topește la 205°.

În continuare, 0,5 g de oximă XII se fierbe cu 0,5 cc. anhidridă acetică timp de o oră pe baie de ulei la 138–140°. Reziduul format (XIII) după evaporarea acidului acetic, se mojarază și se reia cu 1,6 cc. HCl. și se fierbe 3 ore la 120–130° pe o baie de ulei. După răcirea soluției acide, precipitatul brun se filtrează și se extrage de două ori la fierbere cu câte 250–300 cc. apă slab alcalinizată. Din soluția apoasă printr-o slabă acidulare depune un precipitat alb gelatinos, care prin recristalizări repetate din alcool (cantați mici) duce la acidul 2(p-nitrofenil)-4-tiazolil-carboxilic (X), pur, de culoare crem deschis, cristalin, cu P. T. 228°. Acidul se solvă ușor în solvenți organici cu caracter polar. Randament cca. 40%.

b) 0,5 g aldehydă (II) se solvă la cald în 4 cc. piridină și ulterior se răcește soluția la temperatura camerei. Soluției i se adaugă treptat sub agitare 0,25 g MnO₄K solvit într-un amestec de 1,4 cc. apă și 3,2 cc. piridină. După terminarea oxidării, se filtrează soluția piridinică, care mai conține o mică cantitate de aldehydă nereacționată iar reziduul brun se extrage de mai multe ori cu cca. 50 cc. apă la fierbere. Prin răcirea soluției apoase și slaba ei acidulare, precipită un produs alb gelatinos, care după recristalizări repetate din alcool are P. T. 228°. Randament peste 50%.

c) 0,5 g aldehydă (II) și 0,25 g MnO₄K se fierbe 2-3 ore în 40–50 cc. acetonă. După filtrarea soluției acetone, reziduul brun se prelucrează ca și în cazul precedent, obținându-se acidul (X) cu P. T. 228°. Proba amestecului între acizii obținuți prin oxidare și prin intermediul oximei nu dă nici o depresiune. Randament cca. 70%.

Analiza elementară

Oxima XII; N% calculat = 16,86; N% găsit = 16,45

Acidul X; N% calculat = 11, 116; N% găsit = 11,14; 11,36.

Încercări preliminare de nitrare a unor 2-(p-nitrofenil) tiazoli 4-substituiți.

a) 0,25 g 2-fenil-4-clorometil-tiazol se nitrează în modul cunoscut [1,2] și soluția acidă a mononitroderivatului (I) după terminarea nitrării se încălzește 45 de minute pe o baie de apă în fierbere, când are loc o degajare abundentă de vapori nitroși. Soluția acidă caldă se toarnă pe 100 g gheață și precipită astfel un produs galben cleios care după recristalizare din alcool prezintă toate proprietățile substanței de plecare și cântărește 0,17 g.

b) 0,5 g aldehydă (II) se solvă în 4 cc. SO_4H_2 conc. și se tratează cu un amestec de 1,6 cc. NO_3H fumans ($d = 1,5$) și 2,4 cc. SO_4H_2 conc. și soluția acidă se încălzește 45 de minute pe baie de apă fierbinte. Soluția caldă se toarnă peste 100 g gheață și precipitatul format se recristalizează din apă. La început depune cea mai mare cantitate din aldehyda inițială, iar la răcierea completă a soluției începe să depună o mică cantitate de produs cristalin alb gălbui cu o foarte puternică sensibilitate fotochimică. Studiul acestui produs este în curs.

Analiza elementară.

Produsul fotochimic, N% găsit = 12,3.

Produsul de plecare II N% calculat = 11,96.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

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

1. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, „Studia Univ. Babeș-Bolyai,” *Chemia*, Fasc. 2, 23 (1962).
2. Friedmann, Sparks și Adam; „J. Amer. Chem. Soc.” 59, 2262 (1937).
3. Fridman, „J. obšč. him.” 24, 909 (1954)
4. E. Ochiai, „C. A.” 34, 7289 (1940).
5. Eckenstein și colab., „Helv. Chim. Acta,” 33, 1353 (1950).
6. R. Elderfield, „Heterocyclic compounds,” 5, 536, New-York.
7. H. Erlenmeyer și colab., „Helv. Chim. Acta,” 30, 2058 (1947).
8. A. Silberg, I. Simiti și H. Mantsch, „Chem. Ber.,” 94, 2887 (1961).
9. H. Erlenmeyer și colab., „Helv. Chim. Acta,” 33, 1271 (1950).
10. Houben-Weyl, 2, 446, Stuttgart (1953).
11. C. Nenițescu și C. Bucur, „Lucrările sesiunii generale științifice a Acad. R.P.R.,” (1950), 818.
12. R. Elderfield, „Heterocyclic compounds,” 5, 490.
13. Erlenmeyer și colab. „Helv. Chim. Acta,” 31, 1978 (1948).
14. Stern, „J. Chem. Soc.” (1949), 1664.
15. J. Metzger și A. Pullman, „Bull. Soc. Chim. France” (1948), 1166.
16. R. Elderfield, „Gheteroñiklicheskie soedinenia,” 5, 265, Moskva (1961).
17. Grieve, Hey, „J. Chem. Soc.” (1932), 1891.
18. J. P. Wibaut și H. E. Yansen, „C. Z.” (1940), 1024.
19. H. Erlenmeyer și colab., „Helv. Chim. Acta,” 23, 1262, (1940).
20. Grieve și Hey, „J. Chem. Soc.” (1933), 971.
21. B. Pullman, „Bull. Soc. Chim. France” (1948), 533.
22. S. H. Babcock și R. Adams, „C. Z.” (1938), I, 890.
23. R. Elderfield, „Gheteroñiklicheskie soedinenia,” 5, 311, Moskva (1961).

К ИЗУЧЕНИЮ ТИАЗОЛОВ (IV)

Относительно нитрации некоторых 4-формил и 4-карбоксильных производных 2-фенил-тиазолов. Синтезы 2-(*p*-нитрофенил)-4-тиазолкарбоксилловой кислоты

(Р е з ю м е)

На основании некоторых указаний в литературе (2, 3, 4, 5, 6, 7) относительно нитрации фенилтиазолов была сделана попытка синтеза прямой нитрацией 2(*p*-нитрофенил)-4-формилтиазолов (II) и 2(*p*-нитрофенил)-4-тиазолкарбоксилловой кислоты (X). Однако, в обоих случаях вместо ожидаемого азотистого вещества получил смесь из *m*- и *p*-нитроизомеров (II и VII, соответственно X и XI). Кислота X была получена в чистом состоянии либо посредством альдоксима, либо окислением альдегида II с помощью $KMnO_4$ в пиридиновой или ацетоновой среде. Из экспериментальных результатов следует, что способность ориентации тиазолового ядра в реакциях нитрации 2-фенилтиазолов изменяется в зависимости от природы заместителей, привитых на тиазоловом ядре.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES THIAZOLES (IV)

Sur la nitration de certains dérivés formyl-4 et carboxylique-4 des 2-phénylthiazols. Les synthèses de l'acide 2-(*p*-nitrophenyl)-4-thiazol-carboxylique

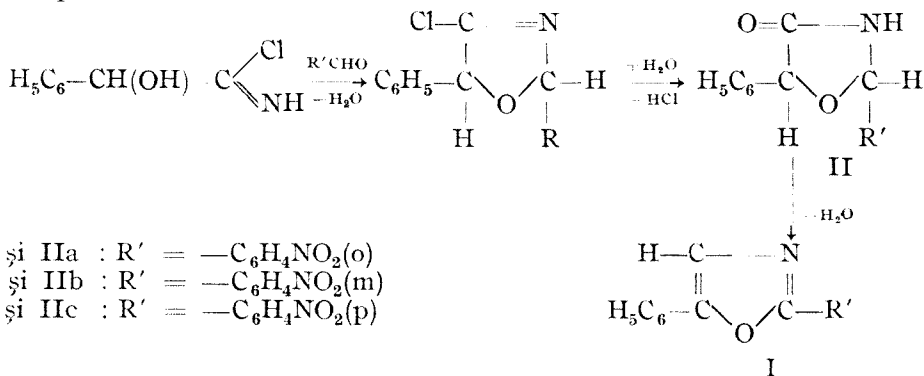
R é s u m é

A partir de certaines indications fournies par la littérature [2, 3, 4, 5, 6, 7] sur la nitration des phényl-thiazols, les auteurs ont tenté la synthèse par nitration directe des 2(*p*-nitro-phényl)-4-formyl-thiazols (II) et de l'acide 2-(*p*-nitrophényl)-4-thiazol carboxylique (X). Mais dans les deux cas, au lieu du produit nitré attendu, on a obtenu un mélange de *m*-et *p*-nitro-isomères (II et VII, respectivement X et XI). L'acide (X) a été obtenu à l'état pur, soit par l'intermédiaire de l'aldoxime (XII), soit par l'oxydation de l'aldéhyde (II) avec MnO_4K dans un milieu de pyridine ou d'acétone. Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'orientation du noyau thiazolique dans les réactions de nitration des 2-phényl-thiazols, varie en fonction de la nature des substituants greffés sur le noyau thiazolique.

CONDENSAREA NITROBENZALDEHIDELOR CU DERIVAȚI
AI ACIDULUI MANDELIC

de
MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

Formarea oxazolului substituit după metoda Fischer [1] se verifică a fi aplicabilă și în cazul nitrobenzaldehydelor căci prin condensarea *o*-, *m*- sau *p*-nitrobenzaldehydei cu nitrilul mandelic în soluție de eter absolut, răcind cu gheață, la introducerea unui curent de acid clorhidric gazos uscat, am obținut ca produs principal 2-nitrofenil-5-feniloxazolii respectivi. În toate aceste sinteze am putut izola ca produs secundar oxazolidonele substituie corespunzătoare. Cantitatea de oxazolidonă obținută față de cea de oxazol este în funcție de cantitatea de apă din sistem, corespunzător constatările făcute de Ingham [2]. În consecință condensând nitrobenzaldehydele cu amida mandelică, s-au izolat exclusiv oxazolidonele substituie cu randament foarte bun. Astfel se confirmă mecanismul de reacție presupus pentru sinteza oxazolului substituit prin metoda Fischer:



- Ia și IIa : R' = -C₆H₄NO₂(*o*)
 Ib și IIb : R' = -C₆H₄NO₂(*m*)
 Ic și IIc : R' = -C₆H₄NO₂(*p*)

Menționăm că [5] semnalează că de la *p*-nitrobenzaldehydă și nitril mandelic în cloroform cu acid clorhidric ajung la 2(*p*-nitrofenil)-5-feniloxazol și la un produs secundar cu p.t.168°.

Lucrând cu *o*-nitrobenzaldehydă și nitril mandelic am obținut 2-(*o*-nitrofenil)-5-feniloxazolul (Ia), substanță cristalină cu p.t. 112°. La

evaporarea soluției eterice am izolat 2—(o—nitrofenil)—5—feniloxazolidona (IIa) sub forma a doi izomeri. În funcție de temperatura la care are loc introducerea curentului de acid clorhidric gazos se formează unul sau altul din cei doi izomeri și anume: la temperatura de circa 0° se obțin cristale aciculare cu p.t. 169,5° iar când se lucrează la circa -10° se obțin microcristale prismatice cu p.t. 145°.

Cele două 2—(o—nitrofenil)—5—feniloxazolidone le-am obținut și prin condensarea o-nitrobenzalhidei cu amida mandelică în topitură astfel: ținând amestecul la 140° timp de 2 ore s-a format izomerul cu p.t. 145°, iar încălzind 3 ore la 170—180° s-a format izomerul cu p.t. 169,5°.

Izomerul cu p.t. 145° l-am obținut și la condensarea o—nitrobenzalhidei cu amida mandelică prin fierbere în toluen anhidru folosind drept catalizator acid p—toluensulfonic 4, ca și la condensarea o—nitrobenzalhidei cu amida mandelică în soluție eterică la rece la trecerea unui curent de acid clorhidric gazos uscat.

Încălzind încet produsul cu p.t. 145° fără solvent pînă la temperatura de 200° sau prin fierbere cu acid acetic glacial timp de o oră se trece la cel cu p.t. 169,5°.

Obținerea 2—(o—nitrofenil)—5—feniloxazolidonei cu p.t. 169,5° din cea cu p.t. 145° este un indiciu că acest izomer ar fi forma stabilă, eventual forma trans, pe lângă faptul că el se formează în toate cazurile semnalate de noi la temperatură ceva mai ridicată decît izomerul cu p.t. 145°, care ar fi în consecință forma cis.

Semnalăm că dacă se condensează cantități ceva mai mari de o-nitrobenzaldehydă cu nitril mandelic la 0° se izolează pe lângă izomerul cu p.t. 169,5° și mici cantități din cel cu p.t. 145°.

Astfel se verifică presupunerea făcută [3] că oxazolidonele disubstituite ar putea exista în două forme izomere: cis-trans.

Ambcele oxazolidone disubstituite (IIa) au aceeași compoziție procentuală iar prin acetilare dau naștere la unul și același derivat monoacetilat (III) care se prezintă ca o substanță cristalizată în ace cu p.t. 120°. Se pare că și în timpul acilării cu anhidridă acetică are loc mai întîi trecerea unuia din izomerii oxazolidonici (IIa) în celălalt.

Reîntînd sinteza clasică Fischer [1] am putut preciza că produsul secundar nu este benzilidenmandelamida [1,6,7] ci 2,5-difeniloxazolidona.

Pentru confirmarea structurii 2,5-difeniloxazolidonei s-a interpretat spectrul ei în infraroșu care relevă elementele structurale caracteristice. În spectrele I.R. ale celor doi izomeri oxazolidonici (IIa) se regăsesc vibrațiile corespunzătoare acestei structuri. Discuția analizei spectrale în I.R. ale celor doi izomeri oxazolidonici (IIa) o vom face într-o altă lucrare.

Părerea emisă [8] că în produsul secundar am avea de a face cu un echilibru între o formă ciclică și una aciclică deci că ar exista un raport de tautomerie între benzilidenmandelamidă și 2,5-difeniloxazolidonă, nu o putem confirma.

2(o—nitrofenil)—5—feniloxazolului i s-a preparat picratul care este galben portocaliu cu p.t. 109° și s-a încercat acțiunea bromului asupra acestui oxazol substituit găsindu-se condițiile în care are loc substituția

cu brom în ciclul oxazolic deoarece am ajuns cu randament foarte bun la 2(o-nitrofenil)-5-fenil-4-bromoxazol (IV) cu p.t. 109°.

Prin condensarea p-nitrobenzalhidei cu nitril mandelic s-a obținut 2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolul (Ic) cu p.t. 205—205,5° și 2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIc) cu p.t. 163°.

Posibilitatea existenței celor doi izomeri oxazolidonici (II a) se pare că se datorește faptului că gruparea nitro se află în orto, căci în cazul produsului corespunzător cu gruparea nitro în poziția para (IIc) nu am obținut variind condițiile de lucru decât o singură oxazolidonă (p.t. 163°) care dă naștere unui monoacetilderivat (V). Tot astfel și cu m-nitrobenzalhida în diferite condiții sintetice nu am ajuns decât la o-2-(m-nitrofenil)-5-feniloxazolidonă (IIb) cu p.t. 130—131°.

Atît cele două 2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidone (IIa) cît și produsul lor acetilat (III) sînt substanțe fotosensibile datorită prezenței atomului de hidrogen activ de la atomul de carbon terțiar situat în orto față de funcțiunea nitro. Comportarea substanțelor din acest punct de vedere o cercetăm în continuare.

2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIa) cu p.t. 169,5° din încercările biologice făcute la Stafilococi Oxford și Coli Bruxelles (la Stațiunea de cercetări agricole Cluj) stimulează dezvoltarea bacteriilor și se recomandă pentru experimentare în medii nutritive pentru bacterii.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolul (Ia).

A. 5 g o-nitrobenzalhidă și 5 g nitril mandelic se dizolvă în 50 ml eter anhidru și răcind vasul la 0° se introduce un curent de acid clorhidric uscat pe coloană cu clorură de calciu, pentoxid de fosfor și acid sulfuric conc. timp de 2 ore. Se lasă să stea 2 zile iar apoi se separă cleiul brun deus de soluția limpede.

Cleiul separat prin tratare cu alcool propilic normal devine cristalin și se recrystalizează de două ori din alcool etilic obținîndu-se 2,5 g prisme galbene cu p.t. 112°

| | | |
|----------------------|-----------------|-------------------------|
| $C_{15}H_{10}O_3N_2$ | Calculat g mol. | 266,84 |
| | Găsit g mol. | 319,50 (Rast cu camfor) |
| Calculat : | C% 67,66 | H% 3,75 |
| Găsit : | C% 67,90 | H% 3,95 |
| | N% 10,52 | N% 10,52 |

Picratul oxazolului (Ia) se prezintă sub forma unor prisme galbene portocalii cu p.t. 109°.

| | | |
|---|----------|----------|
| $C_{15}H_{10}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ | Calculat | N% 14,09 |
| | Găsit | N% 13,66 |

Pentru izolarea produsului secundar 2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIa) se prelucrează soluția eterică limpede de mai sus astfel : se

evaporă la sec eterul iar cristalele rămase se solvă în 15 ml hidroxid de sodiu n. și după filtrare se precipită cu 15 ml acid clorhidric n. După recristalizare din alcool etilic apos (1:1) rămân 0,7 g de cristale aciculare incolore cu p.t. 169,5°.

B. Din 7 g o—nitrobenzaldehydă și 7 g nitril mandelic în 70 ml eter anhidru, sub acțiunea acidului clorhidric gazos uscat, timp de 2 ore, la—10°, după 3 zile se prelucrează cleiul separat ca la punctul A și se obțin 3,8 g cristale prismatice galbene cu p.t. 112°.

Soluția eterică se evaporă la sec, reziduul se recristalizează din alcool în prezență de cărbune și se obțin 2 g de cristale incolore, sub formă de prisme, cu p.t. 145°.

2(o-nitrofenil)-5-fenil-4-bromoxazolul (IV).

0,5 g (Ia) se suspendă la rece în 1 ml acid acetic glacial și prin agitare se adaugă picurând 0,25 ml brom în 2 ml acid acetic glacial, menținându-se temperatura la 22-23°. După aceea se toarnă pe gheață când se separă un ulei care se întărește pînă a doua zi. Se filtrează, se spală bine cu apă și se recristalizează din acid acetic apos (2:1).

Bromderivatul se prezintă sub forma unor prisme lungi de culoare galbenă verzuie cu p.t. 109°.

Este solubil în eter, dioxan, acetona, la cald și în alcool, benzen. În acid sulfuric conc. se solvă cu o colorație verde.

| | | | | |
|---------------------|-----------------|----------|------------------|------------|
| $C_{15}H_9O_3N_2Br$ | Calculat g mol. | 345,76 | | |
| | Găsit g mol. | 357,25 | (Rast cu camfor) | |
| Calculat : | C % 52,24 | H % 2,62 | N % 8,15 | Br % 23,98 |
| Găsit : | C % 52,56 | H % 2,86 | N % 8,21 | Br % 24,45 |

2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIa).

Izomerul cu p.t. 169,5°.

a) Se izolează ca produs secundar la sinteza oxazolului (Ia) dată la A.
 b) 2 g o-nitrobenzaldehydă și 2 g nitril mandelic se dizolvă în 20 ml eter anhidru și se barbotează timp de 2 ore acid clorhidric gazos, uscat numai pe acid sulfuric conc. menținând temperatura la 0°. După ce se lasă 2 zile la temperatura ambiantă se evaporă eterul și se prelucrează ca în cazul A. Se obțin 1,8 g cu p.t. 169,5°.

c) 2 g o—nitrobenzaldehydă și 2 g amidă mandelică fin pulverizate și amestecate intim se încălzesc pe baie de ulei la 190° timp de 2 ore. După răcire topitura întărită se macerează cu eter etilic, se filtrează și se recristalizează din alcool etilic și apoi din benzen obținându-se 2 g de substanță cristalină cu p.t. 169,5°.

| | | | | |
|----------------------|-----------------|----------|------------------|--|
| $C_{15}H_{12}O_4N_2$ | Calculat g mol. | 284,85 | | |
| | Găsit g mol. | 262,37 | (Rast cu camfor) | |
| Calculat : | C % 63,45 | H % 4,59 | N % 9,83 | |
| Găsit : | C % 63,98 | H % 4,53 | N % 10,07 | |

Izomerul cu p.t. 145°.

- a) Se izolează ca produs secundar la sinteza oxazolului (Ia) dată la B.
 b) 3,5 g o-nitrobenzalhidă și 3,5 g nitril mandelic se dizolvă în 40 ml eter anhidru, apoi se introduce un curent de acid clorhidric gazos uscat cu acid sulfuric conc, vasul fiind răcit la -10° . După 3 zile se evaporază eterul iar cristalele rămase se dizolvă în hidroxid de sodiu 2n. se filtrează și se precipită cu acid clorhidric 2n. Substanța se recrystalizează din alcool, și benzen. Rezultă 2,5 g cu p.t. 145° .
 c) 2 g o-nitrobenzalhidă și 2 g amidă mandelică fin pulverizate și bine amestecate se încălzesc pe baie de ulei la 140° timp de 2 ore. Topitura se macerează cu eter și se recrystalizează din alcool și benzen ajungând la 2 g cu p.t. 145° .
 d) 1 g o-nitrobenzalhidă și 1 g amidă mandelică se încălzește timp de 14 ore în 10 ml toluen anhidru în prezența de 0,2 g acid p-toluensulfonic. După răcire se decantează toluenul și cleiul rămas se tratează de trei ori cu toluen fierbinte. După răcirea toluenului depune o substanță incoloră la care se adaugă reziduul obținut la evaporarea toluenului purificat prin dizolvare în hidroxid de potasiu 2n. și precipitat după filtrare cu acid clorhidric diluat. Prin recrystalizare din alcool rezultă 0,5 g cu p.t. 145° .
 e) 1 g amidă mandelică se suspendă în 30 ml eter anhidru și se adaugă 1 g o-nitrobenzalhidă. Se introduce un curent de acid clorhidric gazos uscat cu clorura de calciu și acid sulfuric conc. timp de 2 ore, vasul fiind răcit la 0° . Soluția eterică se lasă pînă a doua zi cînd se evaporă la sec. Reziduul uleios se dizolvă în 50 ml hidroxid de potasiu 2n. se filtrează și se precipită cu acid clorhidric diluat (1:1). Se recrystalizează din alcool apos obținîndu-se 0,6 g de substanță cristalină cu p.t. 145° .

| | | | | | |
|----------|----------------------|----------|--------|--------|------------------|
| | $C_{15}H_{12}O_4N_2$ | Calculat | g mol. | 284,85 | |
| | | Găsit | g mol. | 301,05 | (Rast cu camfor) |
| Calculat | C % | 63,45 | H % | 4,58 | N % 9,83 |
| Găsit : | C % | 63,62 | H % | 4,19 | N % 9,79 |

Trecerea izomerului cu p.t. 145 în cel cu p.t. 169,5 .

0,2 g (IIa) cu p.t. 145° se încălzesc pe baia de apă timp de o oră în 10 ml acid acetic glacial în prezența de cîteva cristale de acetat de sodiu anhidru. După răcirea soluției se toarnă în apă cînd depune un precipitat cristalin. Se filtrează, se tratează cu hidroxid de sodiu și se filtrează, se precipită cu acid clorhidric, se recrystalizează din alcool și benzen. Se obțin 0,1 g cu p.t. $169,5^{\circ}$. Proba amestecului cu II. a sintetizată direct nu dă depresiune.

Obținerea concomitentă a celor doi izomeri.

7 g o-nitrobenzalhidă și 7 g nitril mandelic se condensează și se prelucrează ca la prepararea izomerului IIa cu p.t. $169,5^{\circ}$.

Din soluția alcoolică de la prima recrystalizare a izomerului cu p.t. $169,5^{\circ}$ se obțin 0,3 g din izomerul IIa cu p.t. 145° după trei recrystalizări din alcool.

Acetilderivatul 2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidonei. (III).

0,5 g IIa cu p.t. 145° sau cu p.t. 169,5° se disolvă la cald în 5 ml anhidridă acetică și se încălzește pe baia de apă timp de o oră în prezență de 0,25 g acetat de sodiu anhidru. După răcire se toarnă peste gheață când depune un clei care apoi se solidifică. Se recristalizează din alcool și se obțin 0,45 g cu p.t. 120°. Substanța este solubilă în eter, dioxan, benzen, acetonă, piridină, acid acetic glacial, acid sulfuric conc.

| | | | | |
|------------|----------------------|----------|-------|-------------------------|
| | $C_{17}H_{14}O_5N_2$ | Calculat | g mol | 326,88 |
| | | Găsit | g mol | 380,00 (Rast cu camfor) |
| Calculat : | C % | 62,57 | H % | 4,29 |
| | | | N % | 8,59 |
| Găsit : | C % | 62,05 | H % | 4,49 |
| | | | N % | 8,86 |

2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolul (Ic).

2 g p-nitrobenzaldehydă și 2 g nitril mandelic în 40 ml eter anhidru, se procedează ca la Ia A. După o oră începe să depună o substanță solidă care depunere încetează după o altă oră. Se filtrează iar reziduu se fierbe cu apă și se recristalizează din acetonă. Rezultă 0,8 g cu p.t. 205—205,5°.

| | | | |
|----------------------|----------|-----|-------|
| $C_{15}H_{10}O_2N_2$ | Calculat | N % | 10,53 |
| | Găsit | N % | 10,50 |

Soluția eterică se evaporă la sec, cleiul rămas prin fierbere cu alcool și tratarea cu apă devine solid. Se purifică prin solvire în hidroxid de sodiu n. și precipitare cu acid clorhidric n. Se recristalizează din alcool apos (1 :1) obținându-se 0,5 g p.t. 163°.

| | | | |
|----------------------|----------|-----|------|
| $C_{10}H_{12}O_4N_2$ | Calculat | N % | 9,83 |
| | Găsit | N % | 9,61 |

2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIc).

a) Se izolează ca produs secundar la sinteza oxazolului. (Ic).

b) 0,3 g p-nitrobenzaldehydă pulverizată se încălzește pe baia de ulei cu 0,25 g amida mandelică la 120—130° timp de 2 ore. Topitura rece se dizolvă în alcool la cald. Soluția filtrată se tratează cu apă când precipită o substanță gălbuie care se purifică mai întâi prin solvire în hidroxid de sodiu n. de unde depune cu acid clorhidric n. Se recristalizează cu alcool apos (1 :1) și se obțin 0,3 g cu p.t. 163°.

| | | | |
|----------------------|----------|-----|------|
| $C_{15}H_{12}O_4N_2$ | Calculat | N % | 9,83 |
| | Găsit | N % | 9,68 |

Prin încălzirea componentelor de la b) la 185—190° timp de 2 ore se obține aceleași substanțe cu p.t. 163° solubilă în acetonă, cloroform, eter, hidroxid de sodiu, la cald în alcool.

Acetilderivatul 2-(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidonei (V).

Pornind de la IIc și procedînd ca la III, prin recristalizare din alcool apos (1 :1) se obține sub formă cristalină cu p.t. 127° cu aceleași solubilități ca III.

| | | |
|----------------------|----------|----------|
| $C_{17}H_{14}O_5N_2$ | Calculat | N % 8,59 |
| | Găsit | N % 8,24 |

2(m-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IIb).

Se lucrează ca la obținerea substanței IIc b) obținîndu-se un produs cristalin cu p.t. 130—131°.

| | | |
|----------------------|----------|-----------|
| $C_{15}H_{12}O_4N_2$ | Calculat | N % 9,83 |
| | Găsit | N % 10,12 |

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. E. Fischer, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **29**, 207 [1896].
2. B. H. Ingham, „J. Chem. Soc. (London)”, **1927**, 692.
3. H. Staudinger, I. Ruzicka, „Ann.”, **380**, 382 [1911].
4. I. W. Cornforth, R. H. Conforth, „J. Chem. Soc. (London)”, **1949**, 1028.
5. St. Minovici, C. Nenițescu, E. Angelescu, „Buletinul Soc. de Științe București”, **10**, 145—59 [1928].
6. H. A. Michael, J. Jeanprêtre, „Ber. dtsh. chem. Ges.”, **25**, 1682 [1892].
7. St. Minovici, „Ber. dtsh. chem. Ges.”, **29**, 2098 [1896].
8. A. C. Cope, E. M. Hancock, „J. chem. Soc. (London)”, **64**, 1503 [1942].
9. A. C. Cope, E. M. Hancock, „J. chem. Soc. (London)”, **66**, 1453 [1944].

КОНДЕНСАЦИЯ НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Были изучены реакции образования 2-нитрофенил-5-фенилоксазолов (I) и особенно соответствующих (II) оксазолидонов.

От о-нитробензальдегида были получены два изомера цис-транс 2-/о-нитрофенил-/5-фенилоксазолидона (IIa). Кажется, что возможность существования обоих оксазолидоновых изомеров (IIa) является результатом того факта, что группировка нитро находится в положении орто-, так как оксазолидоны, имеющие группировку нитро в положении мета- или пара- (II в и II с), могли быть изолированы лишь в одном виде.

Оба оксазолидона II а и их ацетилированное производное (III) являются светочувствительными веществами.

LA CONDENSATION DES NITROBENZALDÉHYDES AVEC DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE MANDÉLIQUE

(R é s u m é)

Les auteurs ont observé les réactions de formation des 2-nitrophényl-5-phényloxazoles (I) et spécialement des oxazolidones respectives (II).

De *o*,nitrobenzaldehyde ils ont obtenu deux isomères *cis-trans* de 2- (*o*, nitrophényle)-5-phényloxazolidone (II *a*). La possibilité d'existence des deux isomères oxazolidoniques (II *a*) semble être due au fait que le groupement nitro se trouve en *ortho*, car les oxazolidones à groupement nitro dans la position *mé*ta ou *para* (II *b* et II *c*) n'ont pu être isolées que sous une seule forme.

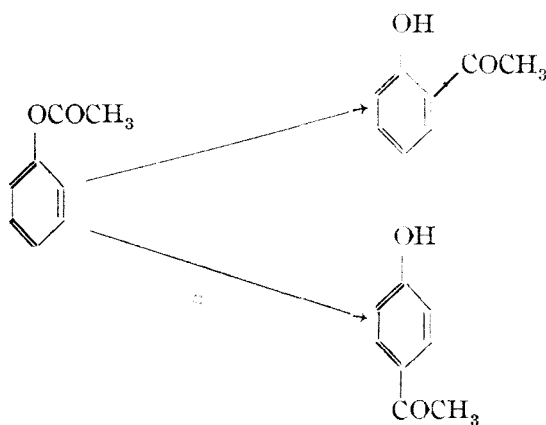
Les deux oxazolidones II *a* et leur produit acétylate (III) sont des substances photosensibles.

STUDII ÎN DOMENIUL TRANSPOZIȚIEI FRIES

de

MIRCEA LEONTE, MAGDA BESCHIA, ELVIRA PASCARU, MARIA STOICA

Transpoziția Fries, după cum este îndeobște cunoscut, este transpoziția esterilor fenolici, incluzînd migrarea radicalului acil de la oxigenul fenolic în nucleul aromatic. Așa de exemplu, plecîndu-se de la esterul acetic al fenolului, prin încălzire cu un catalizator convenabil, se pot obține o— și p—hidroxi acetofenonele de mai jos :



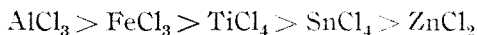
Primii autori care au studiat mai pe larg această transpoziție au fost *Rosenmund* și *Schnurr* [1]. Ei stabilesc că cel mai bun și mai general catalizator în transpoziția Fries, este clorura de aluminiu anhidră precizînd și mecanismul reacției.

Rosenmund și *Schnurr* utilizează ca solvent în această reacție nitrobenzenul. O serie de alți autori căutînd să îmbunătățească condițiile în care are loc această transpoziție precum și randamentul, utilizează și alți solvenți ca : sulfura de carbon, benzenul, toluenul, tetracloretanul etc. [2, 3, 4].

Un alt catalizator care s-a impus încă de la început [5,6,7] a fost clorura de zinc și recent fluorura de bor [8,9]. De asemenea se mai utilizează

cu rezultate bune acidul fosforic sau polifosforic [10,11,12], tetraclorura de staniu [13] și tetraclorura de titan [14].

Un grup de cercetători a studiat efectul catalitic a mai multor catalizatori în cazul transpoziției esterului fenilic al acidului caprilic [15]. Ei propun următoarea serie a activității diferiților catalizatori :



În privința agentului de acilare, în mod obișnuit, când se lucrează cu clorura de aluminiu se utilizează o clorură acidă. Aceasta, după cum arată Rosenmund și Schnurr, formează la început cu fenolul esterul respectiv, care apoi suferă transpoziția. Un agent de acilare frecvent utilizat este și anhidrida acidului respectiv, cu care este mai comod de lucrat în unele cazuri decât cu clorura acidă. În unele cazuri, ca de exemplu atunci când se utilizează drept catalizator fluorura de bor sau acidul polifosforic, se lucrează direct cu acidul cu care urmează să se acileze fenolul, obținându-se aproximativ aceleași randamente ca și când se lucrează direct cu esterul [8, 10].

Plecând de la ipoteza că tăria catalizatorului acid are un rol esențial în provocarea transpoziției Fries, noi am încercat capacitatea acidului percloric de 70% de a cataliza reacția de acilare a fenolilor. Până în prezent noi nu am găsit indicații în literatură în privința utilizării acestui acid în transpoziția Fries. În 1961 a apărut o lucrare a lui G. N. Dorofenko [16] care propune utilizarea acidului percloric de 60% pentru reacția anisolului și a unor hidrocarburi heterociclice. Autorul precizează că încercările lui de a acila fenolul și rezorcina nu au dus la formarea de cetone ci de esteri.

Studiul transpoziției Fries în prezența acidului percloric l-am efectuat pe următorii fenoli; fenol, orto-, meta- și para-crezoli, rezorcina, pirocatehina, α -naftolul, pirogalolul și acidul salicilic.

Drept agent de acilare am folosit anhidrida acetică. În condițiile reacției, are loc la început, după cum arată și alți autori [1, 10], formarea esterului care suferă apoi transpoziția Fries. Lucrul acesta noi l-am dovedit lucrând paralel atât cu fenolul și agentul de acilare cât și cu esterul acetic al fenolului, când am obținut aproximativ aceleași rezultate.

Cauza pentru care nu a fost utilizat până acum acidul percloric drept catalizator în transpoziție Fries se datorește caracterului oxidant al acestui acid.

Noi am găsit că acest caracter oxidant se manifestă la acilarea fenolilor numai atunci când se lucrează la temperaturi înalte de peste 170° și când reacția durează un timp mai îndelungat la 170°, sau peste această temperatură.

La temperaturi de 90 — 140° el poate fi utilizat ca orice alt catalizator acid în transpoziția Fries.

Avantajele pe care le prezintă acest catalizator față de cei similari sînt următoarele :

1. Cantitatea de catalizator necesară este mult mai mică (0,1—0,2 moli pentru 1 mol de fenol) în comparație cu 1—2 moli în cazul utilizării clorurii de aluminiu.

2. Nu este necesară utilizarea unui solvent ca în cazul reacției cu clorură de aluminiu ceea ce simplifică operațiunea și micșorează timpul de lucru. Încercările noastre de a utiliza diferiți solvenți nu au dus la rezultate mai bune.

3. Acidul percloric catalizează de preferință obținerea izomerului orto. În cazul unor fenoli cum sînt pirocatehina, pirogalolul, acidul salicilic, prin acilare s-a obținut numai izomerul orto, spre deosebire de cazul cînd se utilizează clorura de aluminiu, cînd se obține numai izomerul para.

În general în cazul fenolilor studiați de noi, randamentele în izomeri orto sînt mai mari decît în cazul utilizării clorurii de aluminiu sau a acidului polifosforic, în schimb randamentul în izomeri para este mai mic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

2-și 4-oxi-acetofenonă [17-18].

50 g fenol se tratează cu 45 ml anhidridă acetică și 10 ml acid percloric. Se încălzește pe baie de apă timp de 30 minute, se lasă apoi 24 de ore la temperatura camerei, se neutralizează cu carbonat de sodiu 20% și apoi se adaugă 20 g hidroxid de sodiu dizolvat în 100 ml apă. Se extrage cu eter din soluție alcalină. Soluția apoasă se neutralizează cu acid clorhidric 20% și apoi se extrage cu eter. După evaporarea eterului se distilă la presiune redusă. Izomerul orto distilă la 86° C/7 mm. Reziuul solid din balonul de distilare se dizolvă în hidroxid de sodiu 20% și se fierbe timp de 30 minute. După răcire și acidulare cu acid clorhidric 10% se obține izomerul para impur. După recristalizare din apă cu cărbune negru animal se obțin cristale albe cu p.t. 108—109°.

Randament izomer orto 51%

Randament izomer para 20,5%

În aceleași condiții și paralel, s-a încercat transpoziția Fries a esterului acetic al fenolului cînd s-au obținut următoarele randamente:

Randament izomer orto 38%

Randament izomer para 19%

2 - hidroxi - 3-metil - acetofenona și 3 - metil - 4-hidroxi - acetofenona [19, 20, 21].

40 g ortocrezol se cîntăresc într-un balon, se adaugă 35 ml anhidridă acetică și 5 ml acid percloric. Se încălzește timp de 3 ore la 120°. După răcire se neutralizează cu carbonat de sodiu, se adaugă 15 g hidroxid de sodiu dizolvat în 100 ml apă, se extrage cu eter, se neutralizează cu acid clorhidric 20% și se extrage din nou cu eter. După evaporarea eterului se supune distilării la presiune redusă. La 105°C/10 mm distilă izomerul orto. Reziuul solid de la distilare se solvă în hidroxid de

sodiu 20% și se fierbe timp de o oră. Se acidulează cu acid clorhidric 10%. Izomerul para impur se recristalizează din apă cu cărbune negru animal.

Randament izomer orto 55,5%

Randament izomer para 31%

2 - hidroxi - 4 - metil - acetofenona și 2 - metil - 4 - hidroxi - acetofenona [19].

50 g metacrezol se cîntăresc într-un balon, se adaugă 45 ml anhidridă acetică și 10 ml acid percloric. Amestecul de reacție se agită timp de o oră, apoi se lasă 48 de ore la temperatura camerei. După neutralizare cu carbonat de sodiu dizolvat se tratează cu 20 g hidroxid de sodiu dizolvat în 100 ml apă. Se extrage cu eter, se neutralizează cu acid clorhidric și se extrage din nou cu eter. După evaporarea eterului se distilă la presiune redusă. Izomerul orto se obține la 103°C/7 mm. Reziduuul solid de la distilare se solvă în hidroxid de sodiu 20% și se precipită cu acid clorhidric 10%.

Izomerul para impur se filtrează la trompă. După recristalizare în apă cu cărbune negru animal, se obțin cristale albe de izomer para cu p.t. 128°.

Randamentul izomer orto 62,8%

Randamentul izomer para 6%

2 - hidroxi - 5metil - acetofenona.

25 g p-crezol se pun într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent cu aer și termometru, se adaugă 22,5 ml anhidridă acetică și 5 ml acid percloric. Se încălzește sub agitare timp de o oră la 100°, după care se lasă să stea 48 ore la temperatura camerei. După neutralizare cu carbonat de sodiu, se tratează cu 10 g hidroxid de sodiu dizolvat în 50 ml apă. Se extrage cu eter, se neutralizează stratul apos cu acid clorhidric și se extrage din nou cu eter. După evaporarea eterului se distilă la presiune redusă.

2-hidroxi-5-metil-acetofenona distilă la 101 — 103°/7 mm. Randament 53%.

2,4 - dihidroxiacetofenona.

Într-un balon prevăzut cu refrigerent se cîntăresc 22 g rezorcină, se adaugă 20 ml anhidridă acetică și 5 ml acid percloric, se agită puternic și se lasă să stea 24 ore la temperatura camerei. Apoi se neutralizează cu carbonat de sodiu cînd substanța cristalizează în masă.

Randament 90%

În aceleași condiții și paralel s-a lucrat cu esterul monoacetic al rezorcinii cînd s-a obținut un randament de 83%.

2,3 - dihidroxiacetofenona [22].

Se cîntăresc 10 g pirocatehină, se pun într-un balon de 100 ml, se adaugă 9 ml anhidridă acetică și 3 ml acid percloric. Balonul de reacție la care se adaptează un tub de sticlă ascendent se încălzește pe baie

de apă 3 ore. După răcire se neutralizează cu o soluție de carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu 20%. Se extrage cu eter. După evaporarea eterului se obțin cristale alb-vioacee de acetofenonă cu p.t. 97°C. Randament 58%.

2, 3, 4 - trihidroxiacetofenona [22].

10 g pirogalol se pun într-un balon, se adaugă 9 ml anhidridă acetică și 3 ml acid percloric. După încălzire 3 ore pe baia de apă și răcire se neutralizează cu carbonat de sodiu 20% și hidroxid de sodiu 20%. Se extrage cu eter. Din soluția eterică precipită acetofenona sub formă de cristale cu p.t. 173°. Randament 44%.

1 - hidroxi - 2 - acetil - naftalen [23, 24].

Într-un balon se iau 5 g α -naftol peste care se adaugă 3,2 g anhidridă acetică și 1 ml acid percloric. Se încălzește pe baia de nisip la temperatura de 115 — 120° timp de o oră. După ce a reacționat, se antrenează cu vapori. Se obține compusul 1 - hidroxi - 2 - acetil - naftalen. P. t. 100°.

Substanța rămasă în balonul de antrenare este rășinoasă și se fierbe cu hidroxid de sodiu timp de o oră.

După neutralizare se pune la antrenat și se obține încă o cantitate de substanță cu p. t. 100°. Randament 40%.

3 - carboxi - 4 - hidroxiaacetofenona și 2 - hidroxi - 3 - carboxi - acetofenona [22].

7 g acid salicilic se pun într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent. Se adaugă 10 ml anhidridă acetică și 2 ml acid percloric. Soluția se încălzește, acidul salicilic începe să se dizolve. Solvirea completă a acidului salicilic se face în jurul temperaturii de 100°.

La ridicarea temperaturii soluția începe să se închidă la culoare, devenind aproape brună. Se menține la temperatura de 120 — 130° timp de jumătate de oră. Se lasă să se răcească, se adaugă 100 ml apă și se filtrează. Precipitatul se recrystalizează din apă. P. t. 209 — 210°. Randament 20 — 25%. Fenilhidrazona p. t. 260°, semicarbazona p. t. 222°.

Prin încălzirea mai departe a substanței, la aceeași temperatură, 120 — 130°, timp mai îndelungat, o oră și jumătate pînă la 2 ore, se obține celălalt izomer. Se purifică de asemenea prin cristalizare din apă. P. t. 148 — 149°. Randament 71%. Semicarbazona p. t. 240°, fenilhidrazona p. t. 218°.

Institutul Politehnic Galați

BIBLIOGRAFIE

1. K. W. Rosenmund, W. Schnurr, „Liebigs. Ann. Chem.”, **460**, 56 [1927].
2. R. Balzly, A. P. Phillips, „J. Amer. Chem. Soc.”, **70**, 4191 [1948].
3. R. A. Brogle, R. A. Shepherd, „J. Org. Chem.”, **1960**, nr. 7, 1230.
4. S. S. Tiwari, A. J. Singh, „Indian Chem. Soc.”, **38**, nr. 7, 53 [1961].

5. J. F. Eijkmann, „Chemisch Weekblad”, **1**, 453/61, 30/4, C. 1904, I, 1597.
6. V. Fries, Freibstedt, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **54**, 712 [1921].
7. S. Skraup, K. Poller, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **57**, 2033 [1924].
8. K. Kindler, H. Oelschläger, „Archiv. der Pharmac”, **4**, 210 [1959].
9. I. M. Pauşkin, A. B. Topicev, M. B. Kuraşev, „Dokl. Akad. nauk. SSSR”, **130**, nr. 5, 1033.
10. Gardner, „J. Amer. Chem. Soc.”, **77**, 4674 [1955].
11. Nakazawa, „J. Pharmac. Soc. Japan”, **74**, 69 [1954].
12. A. R. Snyder, C. T. Elston, „J. Amer. Chem. Soc.”, **77**, 364 [1955].
13. R. Roger, P. Demersenam, „C. r. Acad. Sci.”, 1960 nr. 7, 1290.
14. N. M. Cullinane, A. E. Evans, E. T. Llyod, „J. Chem. Soc. (London)”, **1956**, 2222.
15. Ralston, Segebrecht, Mc. Carkle, „J. Org. Chem.”, **7**, 522 [1942].
16. G. N. Dorofenko, „Jurnal obşeci himii”, nr. 3, 994 [1961].
17. K. V. Anwers, W. Mauss, „Liebigs. Ann. Chem.”, **464**, 293; „Liebigs. Ann. Chem.”, **429**, 196.
18. Pauly, Lokermann, „Ber.” **40**, 30 [1915].
19. J. F. Eijkmann, C. 1904, I, 1597.
20. Neuki, Stoeber, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **30**, 1770 [1897].
21. Anschütz, Scholl, „Liebigs. Ann. Chem.”, **379**, 342 [1911].
22. K. W. Rosenmund, H. Lohfert, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **61**, 2601 [1928].
23. O. N. Witt, O. Braun, „Ber. dtsch. chem. Ges.”, **47**, 3216.
24. G. G. Joshi, N. M. Shah, „Journ. Ind. chem. Soc.”, **29**, 225 [1952].

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРАНСПОЗИЦИИ ФРИЗА

(Резюме)

Исходя из предположения, что сила катализатора имеет существенную роль в осуществлении транспозиции Фриза, авторы предлагают одновременно изучают новый катализатор: 70% хлорную кислоту.

Приведено несколько примеров реакций ацилирования фенолов путём использования этого катализатора.

Вообще, хлорная кислота катализует транспозицию предпочтительно в орто-, тогда как хлористый алюминий — в пара-.

В нескольких случаях был получен только изомер орто-, в отличие от реакции с хлористым алюминием посредством которого получается изомер пара-.

Так, например, исходя из салициловой кислоты получился новый производный ацетофенона: 2-гидрокси-3-карбоксаметсофенон.

ÉTUDES SUR LA TRANSPPOSITION FRIES

(Résumé)

Les auteurs, en partant de l'hypothèse que la puissance du catalyseur a un rôle essentiel dans la provocation de la transposition Fries, proposent et en même temps étudient, un nouveau catalyseur, l'acide perchlorique de 70%.

On donne ensuite quelques exemples de réactions d'acylation des phénols en utilisant ce catalyseur.

En général l'acide perchlorique préfère à catalyser la transposition en ortho, tandis que le chlorure d'aluminium préfère à catalyser la transposition en para.

Dans quelques cas on n'a obtenu que l'isomère ortho, à la différence de la réaction avec le chlorure d'aluminium à l'aide duquel on obtient l'isomère para.

Ainsi, en partant par exemple de l'acide salicylique, on a obtenu un nouveau dérivé l'acétophénone, 2-hydroxy 3-carloxyacétophénone.

OBȚINEREA ETERILOR VINILICI DIN ACETILENĂ ȘI ALCOOLI
ÎN PREZENȚA HIDROXIDULUI DE POTASIU
LA PREȘIUNEA ATMOSFERICĂ (I)

Obținerea eterului n-butil-vinilic din acetilenă și alcool n-butilic

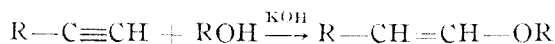
de

NICOLAE ALMĂȘI, FRANCISC KACSÓ, LUDOVIC SZABÓ și OLIVER VÉGH

Una din posibilitățile de valorificare a acetilenei este transformarea ei în eteri vinilici prin reacție cu diferiți alcooli [1].

Acești eteri formează baza unei game întregi de produse tehnice utilizate în industria textilă, de lacuri, de pielărie, de cauciuc etc., dând totodată posibilitatea obținerii aldehydei acetice prin simpla hidroliză a eterului.

Dintre metodele indicate de literatură, importanța industrială a dobândit doar procedeul bazat pe reacția descoperită de A. E. Favorski dintre derivații acetilenei cu alcooli în prezența hidroxidului de potasiu [2]:



Metodele bazate pe această reacție au fost mai târziu patentate pentru acetilenă de W. Reppe (1933) [3] și de A. E. Favorski, M. F. Sostakovski (1943) [4].

Mai recent au apărut patente în legătură cu transformarea alcoolilor cu punct de fierbere scăzut în eteri vinilici, folosind drept mediu de reacție, dispersii de KOH sau alcoolat de potasiu în substanțe lichide cu punct de fierbere ridicat [5, 6, 7].

Folosindu-ne de datele sumare oferite de aceste patente am construit o instalație de laborator redată în fig. 1. În această instalație am studiat condițiile optime de obținere a eterului n-butil vinilic din acetilenă și alcoolul corespunzător, în prezența KOH-lui, la presiune atmosferică.

Instalația experimentată de noi, în principiu, se compune din :

1. Turn de reacție, confecționat din tuburi de fier având diametrul interior de 3,5 și lungimea de 360 cm. Reactorul se încălzește electric, temperatura fiind reglată cu ajutorul termoregulatorului 28 RK 2.
2. Coloană Braun pentru refluxarea alcoolului nereacționat, antrenat de curent de acetilenă.

3. Refrigerent pentru condensarea produsului de reacție.
4. Vas pentru captarea produsului brut.
5. Sistem de alimentare cu componenții inițiali, format din : a) generator de acetilenă, b) vas tampon : un gazometru de 100 l, c) turn de uscare cu clorură de calciu, d) compresor tip Bosch, e) vas de presiune tampon : un tub de gaz, f) regulator de presiune cu membrană, g) contor de gaz pentru măsurarea volumului de gaz intrat în reactor, h) spălător de gaz cu acid sulfuric conc., i) contor de gaz pentru măsurarea acetilenei nereacționate,

j) pîlnie gradată pentru alimentarea reactorului cu alcool, legată de tubul de introducere a acetilenei, astfel ca alcoolul să fie antrenat și dus în reactor de curentul de gaz.

6. Aparat de distilare pentru purificarea produsului brut.

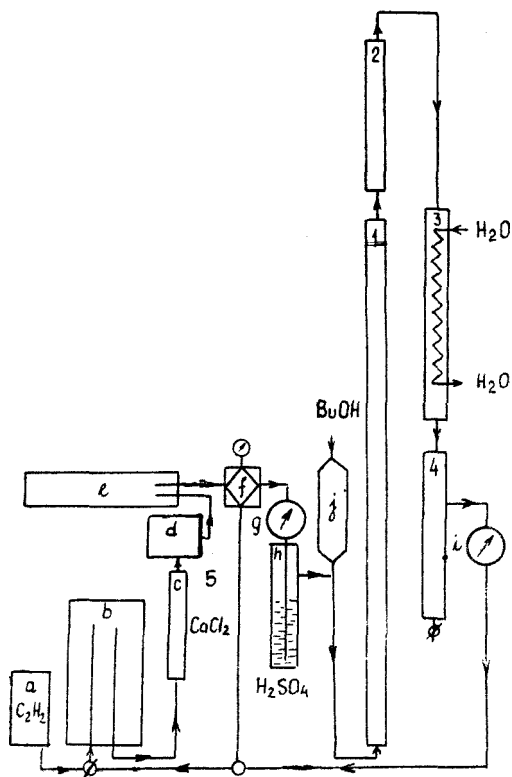


Fig. 1. Schema instalației de laborator folosită la obținerea eterului n-butil-vinilic.

Modul de lucru.

În reactorul încălzit la temperatura dorită se introduce 3000 g ulei de vaselină care servește drept mediu de reacție. Prin pornirea compresorului (d), acționat de un motor electric, acetilena este aspirată din gazometru, trece prin turnul de uscare (c) și este comprimată în tubul de presiune tampon (e) legat de regulatorul de presiune (f). După atingerea presiunii necesare pentru învingerea rezistenței sistemului, o parte din gazul pompat intră în reactor trecând în prealabil prin contorul de gaz (g) și prin vasul spălător (h). Excesul de acetilenă printr-un robinet cu trei căi se reîntoarce în gazometru.

După saturarea uleiului cu acetilenă începe introducerea soluției alcoolice saturate de KOH cu o viteză de 2 ml soluție pe minut. Această soluție este antrenată de curentul de acetilenă în reactorul încălzit, astfel încât catalizatorul reacției — hidroxidul de potasiu — ajunge în reactor împreună cu alcoolul în care este dizolvat. După ce concentrația dinainte fixată a catalizatorului a fost atinsă, se așteaptă aproximativ 20 minute, timp necesar pentru intrarea reactorului în regim staționar. Din acest moment începe introducerea continuă a soluției alcoolice de KOH 0,5% cu o viteză de 20 ml soluție în 10 minute, și captarea produsului brut, ce se formează aproximativ cu aceeași viteză.

În reactor are loc reacția dintre acetilenă și alcool butilic. Amestecul de vapori antrenat de curentul de gaz intră în coloana de refluxare (2). Are loc condensarea vaporilor de alcool n-butilic cu t.f. 117°C., iar azeotropul de eter vinilic-alcool butilic cu t.f. 93°C părăsește coloana și trecând prin refrigerentul (3) este condensat și apoi captat în vasul de captare (4).

Acetilena nereacționată intră din nou în ciclu.

Produsul brut este purificat prin distilare fracționată pe o coloană Braun cu 20 talere teoretice. După distilare se obține un azeotrop cu 7,2% alcool. Constantele fizice găsite sînt : $d_{20} = 0,7820$, $n_D^{20} = 1,4022$, p.f. 92–94°C., iar cele indicate de literatură : $d_{20} = 0,7818$, $n_D^{20} = 1,4016$, p.f. 93,2°C.

Date experimentale.

În experiențele efectuate am urmărit randamentul și viteza de transformare a componenților inițiali în funcție de :

I. concentrația catalizatorului de KOH,

II. viteza de introducere a acetilenei,

III. temperatura de reacție.

I. Datele experimentale trecute în tabelul nr. 1 ne arată că la concentrații mici de catalizator produsul brut format este mai sărac în eter vinilic. Cu creșterea cantității de KOH introdus, compoziția procentuală a produsului brut în eter vinilic se îmbunătățește în mod treptat, iar pentru valoarea de 2,5% KOH raportat la greutatea totală a mediului de reacție, ea devine maximă și rămîne aproximativ constantă.

Tabelul nr. 1

Temperatura reacției 140°C.

Viteza curentului de acetilenă 850 ml/minut.

| Nr. exp. | Catalizator în 3000 g ulei | | % azeotrop în 100 ml produs brut |
|----------|----------------------------|------|----------------------------------|
| | în grame | în % | |
| 20 | 13 | 0,4 | 11,2 |
| 42 | 20 | 6 | 43,0 |
| 52 | 25 | | 60,0 |
| 53 | 60 | | 96,0 |
| 54 | 75 | | 92,5 |
| 55 | 96 | | 96,0 |
| 56 | 100 | | 92,0 |

S-a observat experimental, că mînd cantitatea KOH-ului introdus la o valoare constantă timp de mai multe ore, randamentul în eter vinilic scade în timpul reacției, fapt ce poate fi explicat prin consumarea, respectiv dezactivarea catalizatorului.

Tabelul nr. 2

Temperatura reacției 140°C.

Viteza curentului de acetilenă 850 ml/min.

Cantitatea de catalizator adăugată 75 g (2,5%)

| Timpul de reacție în ore | % azeotrop în 100 ml produs brut |
|--------------------------|----------------------------------|
| 1 | 96 |
| 2 | 90 |
| 6 | 70 |
| 24 | 11,2 |

Tabelul nr. 3

| Viteza acetilenei ml/min. | Produs brut captat în 120 min. | % azeotrop în 100 ml produs brut |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 400–500 | 70 | 96 |
| 800–900 | 300 | 96 |
| 1100–1200 | 400 | 60 |

II. Într-o altă serie de experiențe s-a lucrat la 140°C și la o concentrație de KOH 2,5%. S-a studiat influența vitezei de introducere a acetilenei asupra randamentului.

Aceste rezultate au condus la concluzia că, pentru viteze mici (până la 400 — 500 ml gaz pe minut) se obțin randamente bune, însă viteza de transformare este scăzută. La viteze mari, peste 1100 ml/minut, gazul nereacționat antrenează o mare parte din vaporii de alcool, așa încît compoziția procentuală în eter n-butil-vinilic a produsului brut este scăzută, conversia alcoolului fiind insuficientă.

Pentru viteze cuprinse între 800 — 900 ml/minut se obțin randamente optime și viteze de transformare mari atît pentru acetilenă cît și pentru alcoolul n-butil vinilic.

III. La studiul influenței temperaturii asupra randamentului s-a găsit ca optimă temperatura de 140°C.

Respectînd condițiile de lucru găsite optime: temperatură de 140°C, viteză de introducere a acetilenei 800 — 900 ml/minut, concentrație de catalizator în jur de 2,5%, în instalația prezentată s-a obținut, în decurs de 8 ore, 600 ml de eter n-butil-vinilic pur. Bilanțul de materiale întocmit pentru experiența 53 care a durat 230 minute este redat în tabelul nr. 4.

Tabelul nr. 4

| Componenți inițiali | | | | Componenți finali | | Randament față de : | |
|---------------------|------|-------------------------------|------|-------------------|------|---------------------|-------------------------------|
| BuOH | | C ₂ H ₂ | | Eter pur | | BuOH | C ₂ H ₂ |
| ml | mol | ml | mol | ml | mol | | |
| 230 | 2,56 | 4500 | 2,02 | 250 | 1,97 | 76% | 97,5% |

Din cele 24% alcool nereacționat, aproximativ 10% sînt reținute în reactor, 7,2% se găsesc în amestecul azeotrop eter vinilic alcool n-butilic, iar aproximativ 7% rămîn în blaza de distilare și pot fi reintroduși în circuit.

Avînd în vedere datele obținute de noi, metoda studiată pare economică, dat fiind că pornește de la materii prime ieftine, procedeul necesită o aparatură relativ simplă și are loc cu randamente mari.

Universitatea „Babeș — Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. I. N. Nazarov, *Uspehi organiceskovo sinteza na osnove acetilena*. „Uspehi himii” **20** 309, (1951).
2. A. E. Favoriski, „J. r.h.o.”, **19**, 414 (1887).
3. W. Reppe, *Chemie u. Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim, 1952.
4. A. E. Favoriski, M. F. Șostakovski, „J.o.h.”, Nr. I, 13 (1943).
5. Germ. Pat. 726547 [1939].
6. Am. Pat. 2406674 [1944].
7. Germ. Pat. 726047 [1942].

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНА И СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРООКСИ КАЛИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ (I)

Получение n-бутилвинилового эфира из ацетилена и n-бутилового спирта

(Резюме)

Одной из возможностей освоения ацетилена является его превращение в виниловые эфиры посредством реакции с различными спиртами. Из методов, указанных в литературе, промышленного значения достиг лишь способ, основанный на реакции открытой А. Ж. Фаворским из дериватов ацетилена со спиртами в присутствии KOH.

Доставленные патентной литературой данные являются очень краткими и, поэтому, наше внимание было направлено на нахождение экономного метода ввиду получения виниловых эфиров.

В ряде приблизительно 60 опытов изучилось влияние температуры, концентрации катализатора, а также скорости введения реактивов в систему на скорость реакции и на конверсию.

Соблюдая условия работы, найденные наилучшими: температура в 140°C, скорость введения ацетилена — 800—900 мл/мин., концентрация катализатора свыше 2,5%, в устройстве, созданном нами, получилось в течение 8 часов 600 мл чистого n-бутилвинилового эфира.

L'OBTENTION DES ÉTHERS VINyliQUES À PARTIR D'ACÉTYLÈNE ET D'ALCOOLS EN PRÉSENCE DE L'HYDROXYDE DE POTASSIUM, À LA PRESSION ATMOSPHERIQUE (I)

Obtention de l'éther n-butyl-vinylque à partir d'acétylène et d'alcool n-butylque

(Résumé)

L'une des possibilités de mise en valeur de l'acétylène est sa transformation en éthers vinyliques par réaction avec différents alcools. De toutes les méthodes indiquées à ce sujet dans la littérature, une seule est parvenue à une importance industrielle, à savoir le procédé fondé sur la réaction — découverte par A. J. Favorski — entre les dérivés de l'acétylène et des alcools en présence de KOH.

Les données fournies par la littérature des brevets sont très sommaires et c'est pour quoi notre attention a été retenue par le problème de trouver une méthode pour obtenir les éthers vinyliques.

Par une série d'environ 60 expériences on a étudié l'influence exercée par la température, par la concentration des catalyseurs ainsi que par la vitesse d'introduction des réactifs dans le système, sur la vitesse de réaction et sur la conversion.

En respectant les conditions de travail trouvées les meilleures: température de 140°C, vitesse d'introduction de l'acétylène: 800—900 ml/minute, concentration des catalyseurs au-dessus de 2,5%, il a été obtenu dans l'installation projetée par nous 600 ml d'éther n-butyl-vinylque pur en 8 heures.



CERCETARI ÎN CLASA DIFENILSULFON-HIDRAZIDELOR. COMPUȘI CU ACTIVITATE CONTRA BACILULUI KOCH

de

V. ZOTA, MANON STOENESCU, D. OȚLEANU, ELENA CHILIBON, AL. MAVRODIN

Printre numeroșii compuși de sinteză întrebuințați pînă acum în tratamentul tuberculozei, alături de streptomycină și hidrazida izonicotinică, compuși cu sulf au o valoare incontestabilă mai ales ca medicamente asociate.

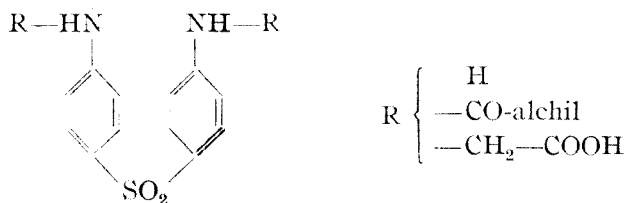
Structura chimică a compușilor întrebuințați este mult diferită și este greu de găsit o asemănare între ei. Între tiosemicarbazone, sulfone și tioamidele din seria α -etilpiridinei, în afară că posedă grupări cu sulf nu se poate găsi comun decît faptul că aceste grupări sînt grefate pe nuclee care prezintă o stare aromatică.

Valoarea terapeutică a clasei sulfonelor, atît ca bacteriostatice de sine stătătoare, cît mai cu seamă ca medicamente asociate este incontestabilă. Importanța acestei clase crește considerabil prin întrebuințarea bis-(4-aminofenil)-sulfonei (sulfona mamă), a sulfoxidului și a altor compuși cu formulă de structură apropiată în tratamentul leprei. Dacă se reproșează sulfonei - mame toxicitatea sa, această problemă a fost rezolvată, prin faptul dovedit că activitatea marcată a acestui produs permite utilizarea în doze suficient de scăzute față de doza toxică.

Încercări de accentuare a activității compușilor din clasa sulfonelor, cu modificarea structurii chimice prin grefări de grupări care s-au dovedit a fi active sau prin încercări de a micșora toxicitatea sînt foarte numeroase și sînt justificate de interesul pe care îl prezintă această clasă. Numeroși cercetători continuă să prepare derivați, atît dela sulfonă, cît și de la sulfoxid sau sulfură. În U.R.S.S. un derivat al sulfonei-mame și anume compusul diacetilat „sulfodiamina”, este unul din cele mai indicate medicamente în tusea convulsivă și este recomandat chiar copiilor mai mici de 3 ani. Compusul prezintă un spectru larg de activitate și este eficace în unele forme de tuberculoză pulmonară.

În scopul arătat mai sus, în lucrările noastre la început am căutat a bloca funcția aminică prin acilări sau prin alte grupări care diminuînd toxicitatea, să mărească în același timp solubilitatea compusului.

Urmărind literatura sovietică [1], am sintetizat după o schemă simplă compusul de bază D.D.S.



precum și câțiva derivați, întrebuițind materii prime indigene și aparatura obișnuită [2].

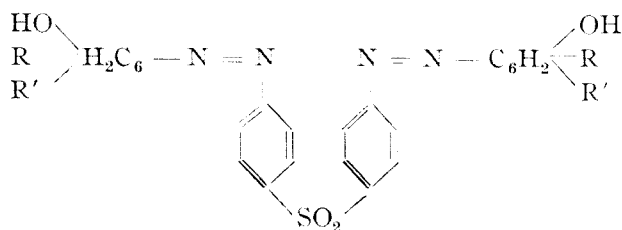
La cererea M.S.P.S., acum câțiva ani am preparat unii din acești derivați la stația pilot a Institutului de cercetări farmaceutice din București.

Acești compuși au fost cercetați clinic la Institutul de fiziologie din București și rezultatele obținute au fost deosebit de interesante. Între timp însă, importanța lor a fost depășită de alte clase mai noi.

Insistând în lucrările noastre, am găsit că ar fi interesant a prepara o serie de derivați azoici cuplind bis-(4-amino-fenil)- sulfona diazotată cu unii fenoli, pentru ca apoi asupra acestor compuși să se facă unele determinări biologice [3].

Deși compușii azoici nu se mai bucură astăzi de aceeași apreciere care li se acorda cu câțiva ani în urmă, totuși în seria sulfonelor unii autori [4] obțin pentru producția de cuplare ai bis-(4-aminofenil)-sulfonei diazotată cu unele amine, fenoli și niftoli, rezultate promițătoare, atât față de *Mycobacterium tuberculosis*, cât și față de alți germeni ca: *Stafilococcus hemolyticus*, *Pneumococcus*, etc.

Pentru cuplare, în cercetările noastre am ales unii derivați ai rezorcinei, preparați pentru prima oară în laboratorul nostru (5), care din punct de vedere bacteriologic prezintă un coeficient fenolic foarte ridicat. Am obținut astfel compuși de formula generală :



- | | | | |
|------|---|-------|---|
| I. | R = H; R' = H | VIII. | R = -OC ₃ H ₇ ; R' = -C ₂ H ₅ |
| II. | R = -OH; R' = H | IX. | R = -OC ₄ H ₉ ; R' = -C ₂ H ₅ |
| III. | R = -OC ₂ H ₅ ; R' = H | X. | R = -OC ₂ H ₅ ; R' = -C ₃ H ₇ |
| IV. | R = -OH; R' = -C ₂ H ₅ | XI. | R = -OC ₃ H ₇ ; R' = -C ₃ H ₇ |
| V. | R = -OH; R' = -C ₃ H ₇ | XII. | R = -OC ₄ H ₉ ; R' = -C ₃ H ₇ |
| VI. | R = -OH; R' = -C ₄ H ₉ | XIII. | R = -OC ₂ H ₅ ; R' = -C ₄ H ₉ |
| VII. | R = -OC ₂ H ₅ ; R' = -C ₂ H ₅ | XIV. | R = -OC ₃ H ₇ ; R' = -C ₄ H ₉ |

În lucrările noastre [3] am preparat 12 compuși noi de tip azoic. Nu sînt încă terminate cercetările asupra activității acestor compuși.

În ultimii ani, compuși din clasa hidrazidelor au căpătat o importanță practică mult accentuată, începînd cu H.I.N. (hidrazida izonicotinică).

Studiile în clasa hidrazidelor sînt numeroase. Menționăm în primul rînd lucrările cercetătorilor sovietici [6], care au făcut studii ample asupra unor hidrazide ca atare și substituite precum și asupra unor hidrazidone, în seria acizilor piridin-carboxilici.

Grație acestor cercetări, unii compuși au intrat încă demult în aplicație clinică.

Făcînd unele observații cu privire la legătura între structura chimică și activitate, autorii sovietici atrag atenția, pe bună dreptate, asupra grupării $=C-NH-N<$ prezentă într-o serie de substanțe întrebuințate cu

mai mult sau mai puțin succes în tratamentul tuberculozei. Această grupare poate fi prezentă într-o catenă liniară sau poate face parte dintr-un ciclu.

Următor celor expuse, într-o a doua etapă a cercetărilor noastre, ținînd seama de toxicitatea destul de marcată a sulfonei de bază cît și a unor derivați ușor dedublabili precum și de faptul că toxicitatea se atribuie în primul rînd funcțiunilor aminice, ne-am propus:

— să preparăm o clasă de compuși care avînd ca bază difenilsulfona să aibă grefat în poziții pe care le considerăm adecvate, una sau două grupări hidrazidice,

— să grefăm pe moleculă atomi de halogeni sau grupări alcoxi, pentru a constata dacă introducerea acestora va avea vreo influență asupra eventualei activități chimico-terapeutice a compușilor,

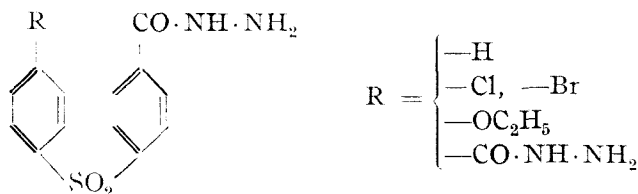
— să verificăm din punct de vedere chimic constituția acestor compuși și

— să se stabilească activitatea lor față de *Mycobacterium tuberculosis*.

Introducerea pe moleculă a atomilor de halogeni este justificată prin faptul că s-a constatat în alte serii de compuși o mărire esențială a activității provocată de aceste grefări. Astfel, atomii de clor introduși pe moleculă în seria difenil-eterilor le măresc pronunțat activitatea.

Pe de altă parte sînt cunoscute mai de mult timp, rezultatele interesante produse prin introducerea de $-OH$ fenolic în molecula sulfonelor și mai ales de gruparea alcoxi.

Am sintetizat [7] astfel o nouă clasă, de compuși cu structură sulfon-difenilhidrazidică.



Schema preparării acestor compuși este obișnuită; s-a trecut de la acizii carboxilici respectivi la esteri și apoi la hidrazide. Formația de bază

difenilsulfonică a fost obținută printr-o reacție Friedel-Crafts utilizând substanțe adecvate.

Deoarece o mare parte din acești compuși nu au fost găsiți citați în literatură sau datele găsite prezentau oarecare nelămuriri și contradicții, mai cu seamă că unele reacții folosite pentru preparare nu excludeau posibilitatea formării unor izomeri, verificarea atentă și confirmarea constituției acestor produși ne-a apărut necesară.

Pentru aceasta, hidrazidele noastre au fost transformate în azidele respective, care fiind supuse unei degradări Curtius, lucrând în mediu alcoolic, ne-au condus la uretanii respectivi, frumos cristalizați cu p.t. nete; aceștia în final au fost trecuți în aminele respective identice cu cele cunoscute în literatură, unele dintre ele fiind preparate și de noi pe alte căi.

În scopul unei și mai atente verificări a constituției chimice, azidele obținute au fost transformate în amide, care au fost identice cu cele obținute din clorurile acizilor respectivi.

După ce constituția acestor compuși a fost pe deplin stabilită din punct de vedere chimic, a fost luată în studiu determinarea activității antituberculoase în vitro a unora dintre ei, care ni s-au părut mai interesați. Determinările s-au făcut față de bacilul tuberculozei umane și tuberculozei aviare. Dintre compușii cercetați, trei posedă o activitate evident superioară bis-(4-aminofenil)-sulfonei, iar hidrazida acidului difenilsulfon-4-clor-4'-carboxilic este de 4 ori mai activă decât sulfona-mamă.

Aceste determinări au fost executate la Institutul Prof. „Dr.I.Cantacuzino” și comunicate de conf. Dr.P o z s g i și col. [8] la una din sesiunile științifice I.M.F.București.

Compușii din seria sulfonhidrazidică preparați de noi, solubili în majoritatea solvenților organici, au o foarte slabă solubilitate în apă, unii dovedindu-se practic insolubili, ceea ce a îngreunat foarte mult experimentările și credem că a influențat nefavorabil și rezultatele determinărilor biologice.

Având în vedere toate aceste date experimentale, ne-am propus în continuare să preparăm în aceeași clasă derivați solubili în apă. Atenția noastră a fost îndreptată asupra combinațiilor formaldehidbisulfite pe care le formează hidrazidele în prezența bisulfidului de sodiu și formaldehidei.

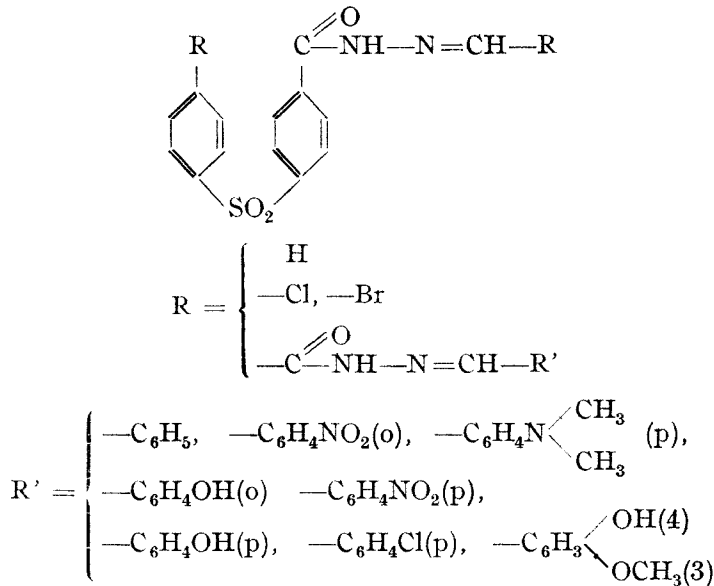
Compușii de această structură prezintă o importanță deosebită și nu vom indica decât cercetările efectuate de L o g e m a n [9] care, lucrând asupra hidrazidei izonicotinică, obține derivatul formaldehidbisulfitic, produs foarte puțin toxic și foarte activ asupra bacilului Koch [10].

Din punct de vedere chimic s-a constatat că produși de acest fel sînt destul de stabili și soluția apoasă a derivatului bisulfitic al hidrazidei acidului izonicotinic la temperatura ordinară nu pune în libertate decât cantități neînsemnate de hidrazidă și aceasta numai după încălzire pe baia de apă [11].

Am preparat [12] astfel combinațiile bisulfitice ale sulfonhidrazidelor obținute în cercetările noastre anterioare care au arătat o interesantă activitate.

Determinarea activității acestor compuși asupra bacilului tuberculozei este în studiu.

Încurajați de rezultate, continuând sintezele de compuși noi în această serie, am condensat hidrazidele obținute cu unele aldehide aromatice preparând compuși de formula generală [13]:



Aceste cercetări ne-au fost sugerate de lucrările^{*} autorilor sovietici N.N.Ș c i u k i n a [6] și col. care au preparat și studiat unele hidrazidone.

Compuși din clasa hidrazidonei sînt preparați și de alți autori și valoarea lor terapeutică este pe larg discutată.

În special se discută dacă aceste hidrazidone sînt active numai în măsura în care prin hidroliză ele pun în libertate hidrazida respectivă sau au activitatea lor proprie independentă de o eventuală scindare.

În timp ce unii cercetători cum sînt C a v a l l i n i, M a s s a r a n i [14] precum și B a v i n, D r a i n [15] etc., atribuie activitatea acestor compuși, hidrazidelor rezultate prin sciziune, din contră M a n t e g a z z a și T o m m a s i n i [16] studiind eliminarea unor hidrazidone administrate la iepuri și la om, ajung la concluzia că acestea sînt active prin ele însele, independent de o eventuală scindare.

De altfel, după cum am constatat și noi din punct de vedere chimic, hidrazidonele noastre sînt produși relativ stabili. Hidroliza acidă, după fierbere prelungită, conduce la acidul liber, la sarea de hidrazină și la derivatul carbonilic, dar nu la hidrazidă; la o încălzire scurtă hidrazidona rămîne intactă.

Este adevărat că asupra acestor produși, in vivo este posibilă o hidroliză enzimatică, dar aceasta nu este complet lămurită în literatură.

În fine se pare că cercetătorii N.P.B u u H o i, N.D.Y u o n g și col. [17] au combătut cu succes ideea scindării, preparând unele hidrazidone mult mai active decît hidrazidele libere corespunzătoare.

Deoarece aceste hidrazidone sînt insolubile în apă sîntem în curs de a prepara în laboratorul nostru compuși solubili prin grefarea de funcțiuni sulfonice pe componenta carbonilică.

În cadrul tuturor acestor cercetări, am obținut peste 70 compuși noi, ultimii fiind în curs de determinare a activității.

Aceste lucrări reprezintă cercetări din ultimii ani ale laboratorului nostru și sînt în continuare.

Deoarece în ultimul timp derivați ai hidrazinei au arătat a avea puternică acțiune de inhibare a monoaminoxidazei și au intrat în terapeutică ca medicamente de largă întrebuințare în psihiatrie cît și în cardiologie, produșii noștri vor fi cercetați și din acest punct de vedere.

Institutul de medicină și farmacie București

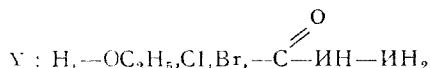
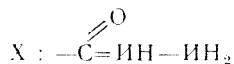
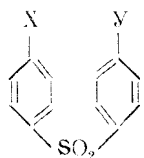
BIBLIOGRAFIE

1. V. A. Zasosov, N. I. Galcenko, „Jurnal prikladnoi himii”, **19**, 5 [1946].
V. A. Zasosov, A. I. Ivanov, „Jurnal obșcei himii”, **XVIII**, 2 [1948].
2. A. I. Mavrodin, V. Zota, „Rev. șt. med.”, **10** [1950].
3. A. I. Mavrodin, V. Zota, Manon Stoescu, D. Oțeleanu, „Farmacia”, **2** [1959].
4. T. P. Sah, „Recueil trav. chim. Pays-Bas.”, **69**, 1407 [1950]; **45**, 3122 [1951].
T. P. Sah, J. F. Oneto, „Recueil trav. chim. Pays-Bas.”, 1435 [1950].
5. A. I. Mavrodin, V. Zota, Manon Stoescu, D. Oțeleanu, „Ann. pharm. franc. **XVIII**, 486 [1960]; **55**, 3489 [1961].
6. N. N. Sciukina, G. N. Perșin și col., „Dokladi Akad. Nauk SSSR”, **84**, 5, 981 [1952].
7. A. I. Mavrodin, V. Zota și col., „Pharm. Zentralhalle”, **95**, 9, 353 [1956].
8. N. Poszgi, *A doua sesiune științif. I. M. F.*, București [1956].
9. W. Logemann, „Il farmaco”, Ed. Sci., **7**, 430 [1952].
10. G. Cerriotti, J. Franceschini, „Arh. int. pharmacodyn.”, **93**, 105 [1953].
11. W. Logemann, A. DeFranceschi, V. Zamboni, „Il farmaco”, Ed. sci, **9**, 521 [1954].
12. A. I. Mavrodin, V. Zota și col., „Farmacia”, **3**, 129 [1961].
13. A. I. Mavrodin, V. Zota și col., „Pharm. Zentralhalle”, **96**, 10, 509 [1957].
14. G. Cavallini, E. Massarani și col., „Il farmaco”, **7**, 138 [1952].
15. E. M. Bavin, D. J. Drain și col., „Pharm. and Pharmacol.”, **4**, 848 [1952].
16. P. Mantegazza, R. Tommasini, „Atti dela Soc. Lombarda di Sc. Med. et Biol.”, **7**, 496 [1952].
17. N. P. Buu Hoi, N. D. Young et col., „C. R. hebd. séances Acad. Sci.”, **235**, 328 [1952].

ИССЛЕДОВАНИЯ В КЛАССЕ ДИФЕНИЛСУЛЬФОНГИДРАЗИДОВ — СОЕДИНЕНИЙ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ АКТИВНОСТЬ ПРОТИВ БАЦИЛЛЫ КОХА

(Резюме)

Ввиду получения соединений, имеющих повышенную активность и пониженную токсичность, работая в классе D.D.S. (p, p'-диаминодифенилсульфона) авторы изучали в последние годы новую группу соединений общей формулы:



Состав этих соединений был проверен получением производных и деградацией до известных в литературе веществ, синтезированных иным путём.

Гидразиды были конденсированы разными ароматическими замещёнными или незамещёнными альдегидами.

С другой стороны, так как гидразиды малорастворимы в воде, авторы синтезировали некоторые водорастворимые формальдегидбисульфитные производные.

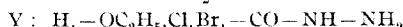
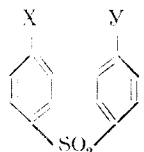
В рамках этих исследований было получено 36 соединений, не найденных авторами в литературе.

Антитуберкулёзное действие было определено „in vitro“ по отношению к бацилле человеческого и птичьего туберкулёза; по отношению к D. D. S, принятому как эталона, соединения нашей серии оказались более активными, один из них имея действие в 4 раза сильнее. Изучение растворимых производных продолжается.

RECHERCHES DANS LA CLASSE DES DIPHÉNYLSULFONHYDRAZIDES, COMPOSÉS ACTIFS CONTRE LE BACILLE DE KOCH

(Résumé)

Travaillant dans la classe D.D.S. (p,p'-diamino-diphénylsulfone) en vue d'obtenir des composés d'une activité aussi élevée que possible et d'une toxicité plus réduite, nous avons étudié dans les dernières années un nouveau groupe de produits, de formule générale :



La constitution de ces composés a été vérifiée par l'obtention de dérivés et de dégradations jusqu'aux substances connues dans la littérature, synthétisées par d'autres voies.

Nous avons condensé ces hydrazides avec différents aldéhydes aromatiques, substitués ou non.

D'autre part, nos hydrazides ayant une solubilité réduite dans l'eau, nous avons préparé des dérivés hydrosolubles, formaldéhyde-bisulfiteux.

Dans les limites de ces recherches, nous avons obtenu 36 composés dont nous n'avons pas rencontré la mention dans la littérature.

L'action anti-tuberculeuse a été déterminée „in vitro“ sur le bacille de la tuberculose humaine et de la tuberculose aviaire : par comparaison avec le D.D.S. pris comme étalon, les composés de notre série se sont montrés beaucoup plus actifs, l'un d'entre eux ayant une action 4 fois plus puissante que le produit témoin. Sur les dérivés solubles, des travaux sont en cours.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA N-DIACILAMINO-IMIDAȚILOR¹ (III) Ftalimido-acetamidine

de

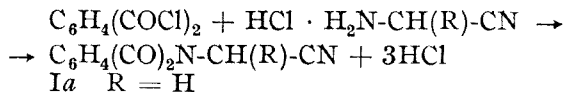
E. VARGHA, I. BALÁZS și A. BALOG

Amidinele prezintă o importanță deosebită datorită faptului că ele conțin o grupare activă și pot servi drept substanțe de plecare pentru sinteza diferitelor combinații heterociclice, ca pirimidine, imidazoli, benzimidazoli, imidazoline etc. [1—3]. Se cunosc o serie de amidine cu acțiuni fiziologice și cu aplicații terapeutice.

Amidinele din seria α -aminoacizilor, înainte de 1950, au fost studiate doar sporadic [4—5]. Abia după 1952 apar studii sistematice în acest domeniu. Astfel, A. N. Bakșiev și N. I. Gavrilov [6] au obținut o serie de amidine N-substituite ale aminoacizilor, în special ale N-dialchil-aminoacizilor. Descoperirea faptului că ribotida formilglucilamidinei este un produs intermediar în biosinteza purinelor [7], a stimulat cercetările în direcția preparării unei serii de noi amidine ale α -aminoacizilor [8—9].

Într-o comunicare anterioară [10] am prezentat sinteza unor succinimido-acetamidine. Metoda cea mai adecvată pentru formarea amidinelor este reacția imidaților cu amoniac sau cu amine în soluție alcoolică sau eterică. Pentru transformarea α -aminonitrililor în imidați, iar a acestora din urmă în amidine, se recomandă ca și în sinteza peptidelor, protejarea prealabilă a grupării amino cu un rest de acid, care ulterior se poate îndepărta cu ușurință. Pentru acest scop M. Mengelberg [9] a folosit resturile de p-toluensulfonil și de carbobenziloxi.

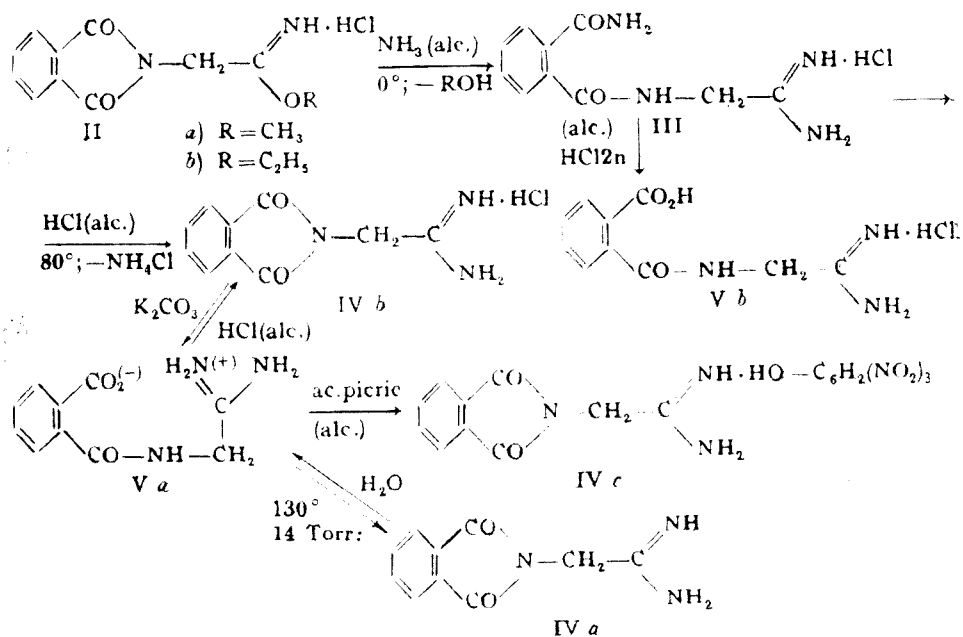
În cercetările noastre anterioare [10—12] am folosit pentru protejarea grupării amino metoda ftalilării, metodă care se aplică frecvent și în sinteza peptidică. Drept substanțe de plecare pentru sinteza imidaților și a amidinelor ne-au servit N-ftalil- α -aminonitrili (I), obținuți prin încălzirea, la o temperatură de 120—150°, a unui amestec echimolecular de clorhidrat de α -aminonitril și de clorură de o-ftalil [11]:



¹ Iminoeterii, numiți și imido-esteri, sau esteri imidici în literatura mai recentă sînt denumiți pe baza acizilor imidici din care derivă imidați [3]. În cele ce urmează adoptăm și noi această nomenclatură folosită de altfel și de Chemical Abstract.

Transformarea ftalil-aminonitrililor în imidați s-a realizat după metodele obișnuite, tratând amestecul format din ftalil-aminonitril și alcool, într-o soluție de cloroform sau benzen, cu acid clorhidric gazos uscat la temperatura sub 0° . În acest fel am obținut o serie de N-ftalil-amino-imidați [11—12], de tipul II. Cu un an în urmă după publicarea primelor noastre rezultate din acest domeniu, A.K. Bose și colab. [8] au publicat și ei sinteza etil-ftalimido-acetimidatului (IIb), precum și transformarea lui în amidină cu ajutorul unei soluții alcoolice de amoniac.

Pentru obținerea amidinelor nesubstituie și N'-monosubstituie ale N-ftalil- α -aminoacizilor noi am folosit într-o serie de sinteze de model, drept substanțe de plecare metil-ftalimido-acetimidatul (IIa), respectiv etil-ftalimido-acetimidatul (IIb). Prin tratarea acestora, cu o soluție alcoolică de amoniac 10%, s-a obținut cu un randament de 93% clorhidratul (o-carboxamido)-benzamido-acetamidinei (III). Reacția ftalimido-acetimidatului cu amoniac are loc prin deschiderea ciclului ftalimidic, fenomen observat și de Bose și colab. [8]. Fierbind produsul III cu o soluție 5% de acid clorhidric în etanol absolut, se formează prin închiderea ciclului ftalimidic, clorhidratul ftalimido-acetamidinei (IVb). Închiderea ciclului ftalimidic a fost realizată de Bose și colab. [8] cu ajutorul acidului bromhidric în acid acetic glacial.



În schimb dacă se tratează ftalimido-derivatul III cu acid clorhidric în soluție apoasă, are loc hidroliza grupării amidice primare și formarea amidinei V.

Tratând clorhidratul ftalimido-acetamidinei (IVb) cu o soluție de hidroxid de sodiu diluat, sau cu o soluție saturată de carbonat de potasiu, luată în

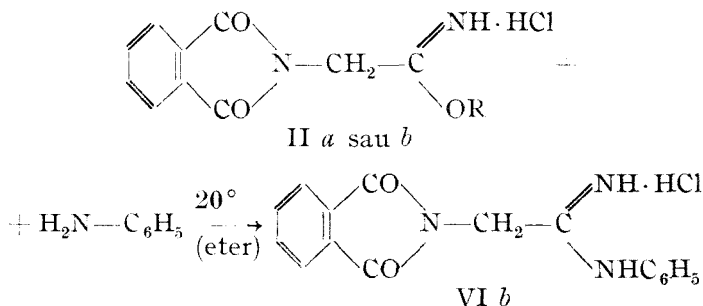
cantități echimoleculare, are loc deschiderea ciclului ftalimidic și se formează (o-carboxi-)benzamido-acetamidina (Va) cu structură bipolară. Aceasta din urmă a fost obținută de Bose și colab. [8] din produsul III prin tratare cu apă. Este de remarcă că punctul de topire al produsului Va purificat, este cu 17° mai ridicat, decât cel indicat în literatură [8]. La uscarea acestuia în vid la 130°, se formează amidina IVa. Închiderea ciclului ftalimidic se poate realiza și în acest caz, cu o soluție etanolică de acid clorhidric (în condiții anhidre), obținându-se clorhidratul IVb. În mod analog, prin tratarea produsului Va cu o soluție etanolică de acid picric, la 80° se obține picratul IVc, tot cu o structură ftalimidică.

Structura combinațiilor IVa, b și c a fost verificată cu ajutorul metodelor de analize chimice și cu ajutorul spectrului IR. Derivații ftalimidici și cei succinimidici prezintă două maxime de absorbție, caracteristice pentru

carbonilii imidici $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}- \end{array}$ în jur de 1770—1780 cm^{-1} , respectiv în jur de 1700—1720 cm^{-1} [8,15]. După cum se vede din tabelul nr. 1, aceste benzi apar la toate cele trei substanțe IV a, b și c, deci și acestea conțin gruparea ftalimidică.

S-au studiat și posibilitățile de formare ale amidinelor N'-substituie prin reacția aminelor primare aromatice și alifatică cu ftalimido-acetimidati. Transformarea clorhidraților de imidați în amidine N'-substituie, se efectuează cel mai des, în soluția alcoolică a aminelor. Dat fiind că clorhidrații imidaților pot reacționa cu alcooli, formându-se orto-esterei sau esteri, mai recent se folosesc drept solvent: dioxan [13], eter anhidru [6] sau clorform [14]. În cazul sintezei ftalimido-acetamidinelor N'-substituie solventul cel mai adecvat s-a dovedit a fi eterul anhidru. Astfel, prin reacția metil-, respectiv etil-ftalimido-acetimidatiilor (IIa și b) cu amine primare, în soluție eterică la temperatura camerei, s-au obținut o serie de amidine N'-monosubstituie.

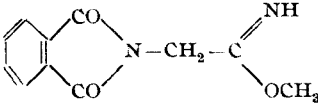
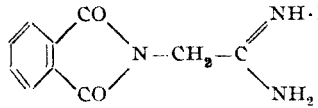
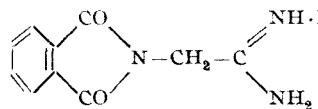
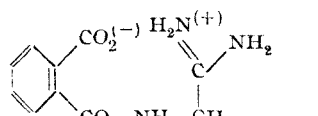
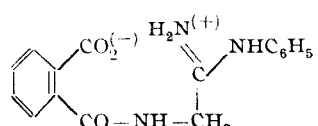
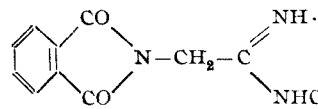
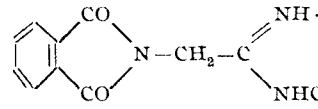
S-a constatat că în urma reacției aminelor primare aromatice ca anilina, a cărei bazicitate este mai scăzută decât a amoniacului, ftalimido-acetimidatiile reacționează fără deschiderea ciclului ftalimidic, formându-se clorhidratul N'-fenil-ftalimido-acetamidinei (VIb) cu un randament de peste 85%.



Prezența grupării ftalimidice este dovedită și prin maximele de absorbție apărute la 1770, respectiv la 1720 cm^{-1} (tabelul nr. 1). Prin tratarea

Tabel nr. 1

Maximele benzilor de absorbție IR în cm^{-1} , caracteristice produselor obținute

| Nr. subst. | Formula | Vibrații de alungire N—H | $\nu_{\text{C=O}}$ imidice | $\nu_{\text{C=N}}$ |
|------------|---|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| IIa |  | 3320 | 1770 1720 | 1667 |
| IVb |  | 3355* | 1775* 1710* | 1680 |
| IVc |  | 3360—3330** | 1780 1730 | 1695 |
| Va |  | 3430*** 3380 | — | 1670 |
| VII |  | 3260** | — | 1670 |
| VIb |  | 3300 3200** | 1770 1720 | 1685 |
| VIc |  | 3400—3100** | 1772 1720 | 1680 |

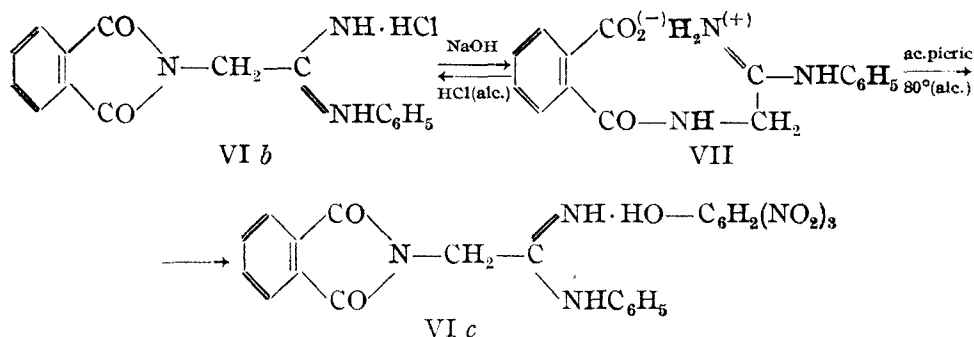
Observații: * Maxime ascuțite și intense

** Maxime largi

*** Maxime slabe

În unele cazuri legăturile C—N, datorită asociațiilor moleculare și a efectului de conjugare π -p cu legătura C=N, prezintă mai multe maxime între 1400—1200 cm^{-1}

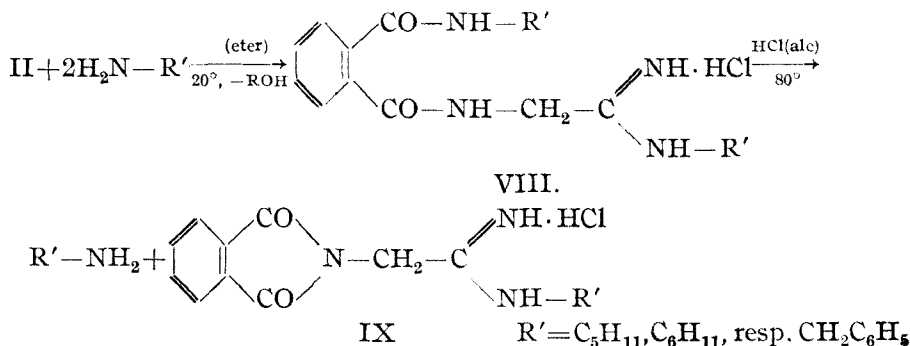
clorhidratului VI *b* cu o cantitate echimolară de NaOH normal, are loc deschiderea ciclului ftalimidic și se formează N'-fenil-(o-carboxi)-benzamido-acetamidina (VII). Spectrul IR indică absența grupării ftalimidice și prezența unei structuri de tipul sărurilor.



Din produsul VII se poate reobține clorhidratul VI *b* prin fierberea lui într-o soluție etanolică de acid clorhidric cca. 10 %, sau picratul VI *c*, sub acțiunea soluției etanolice de acid picric, având loc în ambele cazuri închiderea ciclului ftalimidic.

Folosind la prepararea amidinelor N'-substituite în loc de anilină amine primare (n-amilamină, ciclohexilamină, și benzilamină) cu bazicitate accentuată, are loc deschiderea ciclului ftalimidic, obținându-se ftal-amido-amidine de tipul VIII.

Închiderea ciclului ftalimidic poate avea loc, ca și în cazul produsului III sau VII, sub acțiunea unei soluții etanolice de acid clorhidric.



Rezultatele cercetărilor referitoare la aceste reacții sînt prezentate în mod detaliat în comunicarea următoare.

Pentru efectuarea microanalizelor autorii își exprimă mulțumirile tovarășei Eufrosina Melea, diplomat universitar și Laboratorului de microanaliză al Academiei R.P.R., filiala Cluj, iar pentru efectuarea spectrelor IR cercetătorului Erica Hamburg de la Filiala Academiei R.P.R.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

1. *Ftalimido-acetonitrilul (Ia)* s-a obținut după [11] prin încălzirea la 120–130°C timp de 4 ore, a unui amestec format din 0,05 M clorhidrat de amino-acetonitril și 0,05 M clorură de o-ftalil. După recristalizare din etanol, respectiv din benzen s-a obținut un randament de 72% ; p. t. 125–126°C.

2. *Clorhidratul metil-ftalimido-acetimidatului (IIa)* s-a obținut după [12] cu un randament aproape cantitativ, barbotându-se acid clorhidric gazos uscat printr-un amestec de 0,05 M ftalimido-acetonitril, 0,05 M metanol absolut, 50 ml cloroform uscat și 20 ml eter anhidru, la o temperatură de 0°C. După 6 ore de ședere se filtrează precipitatul. P.t. 254–255°C.

3. *Clorhidratul etil-ftalimido-acetimidatului (IIb)* se prepară analog cu produsul IIa, cu un randament de 88–90%. P.t. 228–230° [11].

4. *Clorhidratul (o-carboxamido)-benzamido-acetamidinei (III)*. Se tratează prin răcire cu gheață 7,6 g 0,03 M clorhidrat de metil-ftalimido-acetimidat (IIa), respectiv 0,03 M clorhidrat de etil-ftalimido-acetimidat (IIb) cu o soluție de amoniac 10% în etanol absolut (10 ml). Imidatul se dizolvă aproape complet și după aceea se observă formarea unui precipitat cristalin. După două zile de ședere la temperatura camerei, se filtrează produsul de reacție și se spală cu eter anhidru. După uscarea în exicator de vid se obține produsul III, cu un randament de 7,6 g (93%). P.t. 187–188°C; în alte cazuri 176°. P.t. dat în literatură 177–178° [8].

5. *Clorhidratul ftalimido-acetamidinei (IVb)*. 7,6 g din produsul III se fierbe câteva minute în 50 ml soluție saturată de acid clorhidric în etanol absolut. După răcirea soluției se filtrează clorura de amoniu separată, iar soluția se concentrează în vid până la sec. P.t. 243–245°C. Randament aproape cantitativ.

Produsul brut se purifică prin fierbere în acetonă. Pentru analiză se dizolvă 0,3 g substanță în 30 ml alcool amilic, precipitând produsul prin adăugare de 20 ml eter anhidru. P.t. 256–257°C. Produsul este solubil în apă la rece, la cald în metanol și etanol, insolubil în eter, cloroform, benzen etc.

| | | | |
|-------------------------------------|----------|---------|----------|
| $C_{10}H_9N_3O_2 \cdot HCl$ (239,6) | Calculat | N 17,53 | Cl 14,80 |
| | Găsit | N 17,93 | Cl 14,91 |

6. *Clorhidratul (o-carboxi)-benzamido-acetamidinei (V)*. La 1 g din produsul III se adaugă 10 ml etanol și câteva picături de acid clorhidric 2n. Prin adăugarea eterului, din soluție precipită produsul V. P.t. 241–242°.

| | | | |
|--|----------|---------|-------|
| $C_{10}H_{11}N_3O_3 \cdot HCl$ (257,6) | Calculat | N 16,31 | |
| | Găsit | N 16,22 | 16,27 |

7. *Ftalimido-acetamidina (IVa)*. Se dizolvă 2 g din produsul IVb în 15 ml apă caldă și se tratează soluția cu o cantitate echimolară de hidroxid de sodiu diluat, sau cu o soluție saturată de carbonat de potasiu. Precipită instantaneu o substanță albă cristalină. După câteva ore de ședere se filtrează cristalele și se spală cu apă rece.

Randament 1,6 g (90%), p.t. 234–235°. Pentru analiză 0,2 g produs brut se recristalizează din 40 ml apă, obținându-se 0,15 g produs Va, cristale albe, aciculare, cu p.t. 235–236°. (În literatură [8] se dă 218–219°.) Este solubil în acizi minerali și în acid acetic, insolubil în etanol, eter, acetonă, cloroform.

| | | | |
|-------------------------------|----------|---------|--|
| $C_{10}H_{11}N_3O_3$ (221,2). | Calculat | N 19,00 | |
| | Găsit | N 18,90 | |

După uscarea la 130° în vid (14 Torr), are loc o pierdere de greutate de 1,1%, ceea ce corespunde scindării unei molecule de apă și formării produsului IVa.

| | | | |
|---------------------------|----------|---------|--|
| $C_{10}H_9N_3O_2$ (203,2) | Calculat | N 20,68 | |
| | Găsit | N 20,74 | |

8. *Transformarea produsului Va în clorhidratul (IVb)*. Produsul (Va) se retransformă ușor în clorhidratul (IVb) prin tratare cu o soluție etanolică de acid clorhidric. Pentru acesta se adaugă la 0,4 g din produsul Va, 16 ml soluție de acid clorhidric (0,16 g HCl) în etanol absolut. Se fierbe amestecul până la dizolvarea produsului. După răcirea soluției se depune un precipitat viscos. După decantarea etanolului se macerează produsul cu eter anhidru, obținându-se după filtrare 0,4 g produs IVb, substanță poroasă, cu p.t. 246°. Prin

recristalizare din alcool amilic și eter p.t. 253, datele analitice corespunzând clorhidratului de ftalimido-acetamidină (IVb).

9. *Picratul ftalimido-acetamidinei* (IVc). Se adaugă la 0,2 g (0,001 M) din produsul Va, 6 ml soluție saturată alcoolică de acid picric. Se fierbe amestecul și se adaugă etanol pînă la dizolvarea completă a amidinei. După 24 ore de ședere se filtrează cristalele precipitate și se spală cu eter. Randament 0,2 g, produs cristalin, de culoare galbenă. Solubil la cald în apă și etanol. Pentru analiză se recristalizează din etanol, iar apoi din apă. P.t. 239,5–240,5.

| | |
|---|------------------------|
| $C_{10}H_9N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot 1/2H_2O$ (441,3). | |
| Calculat | C 43,54 H 2,97 N 19,04 |
| Găsit | C 43,65 H 3,03 N 19,03 |

10. *Clorhidrat de N'-fenil-ftalimido-acetamidină* (VIb). Se adaugă prin răcire cu apă la 5,36 g (0,02 M) clorhidrat de etilftalimido-acetimidat, 5 ml anilină în 30 ml eter anhidru. Agitînd din cînd în cînd, amestecul de reacție se păstrează la temperatura camerei, timp de 4 zile. Se filtrează cristalele gălbnițe și se spală cu eter anhidru. Randament 5,4 g (86%). P.t. 232° (desc.) Produsul brut se purifică prin macerare prealabilă cu acetonă urmată de recristalizare din metanol absolut. P.t. 238–239° (desc.).

| | | |
|--|----------|------------------|
| $C_{16}H_{13}N_3O_2 \cdot HCl$ (315,8) | Calculat | N 13,31 Cl 11,23 |
| | Găsit | N 13,39 Cl 11,23 |
| | | 13,37 11,25 |

11. *N'-fenil-(o-carboxy)-benz-amido-acetamidină* (VII). S-a obținut din 5 g produs VIb prin tratare cu o soluție de hidroxid de sodiu normal pînă la neutralizare. După filtrare precipitatul se spală cu apă rece și se usucă la vid. Randament: 3,4 g (77%). P.t. 168–169°. Solubil în apă fierbinte, insolubil în etanol, acetonă, eter, cloroform.

Pentru analiză se recristalizează produsul brut din etanol-apă (1:10). P.t. 205.

| | | |
|------------------------------|----------|------------------------|
| $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (297,3) | Calculat | C 64,64 H 5,08 N 14,14 |
| | Găsit | C 64,30 H 5,38 N 14,38 |

12. *Transformarea produsului VII în clorhidrat de N'-fenil-ftalimido-acetamidină* (VIb). Se dizolvă la cald 0,3 g din produsul VII brut (p.t. 168) într-un ml soluție etanolică de acid clorhidric 20%. După o ședere de 24 ore, se obține după filtrare un produs cu punct de topire 233–234. Purificat prin macerare cu eter absolut și uscat in vid la 100, produsul s-a dovedit a fi identic cu produsul VIb.

13. *Picrat de N'-fenil-ftalimido-acetamidină* (VIc). Se tratează 0,1 g din produsul VII cu o soluție saturată de acid picric în etanol (10 ml). Se fierbe amestecul pînă la dizolvare, se îndepărtează solventul prin evaporare in vid, obținîndu-se un produs uleios, care se poate cristaliza prin frecare cu ajutorul unei baghete de sticlă. Randament 0,2 g (56%). Produsul este solubil în apă la cald, în metanol, insolubil în eter, benzen, cloroform. Pentru analiză se recristalizează din 40 ml apă fierbinte. P.t. 186–187, cristale galbene, aciculare.

| | |
|---|------------------------|
| $C_{16}H_{13}N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot 1/2H_2O$ (517,4) | |
| Calculat | C 51,05 H 3,31 N 16,24 |
| Găsit | C 50,80 H 3,50 N 16,37 |

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. A. Pinner, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Berlin, R. Oppenheimer, 1892.
2. R. L. Shriner și F. W. Neumann, „Chem. Reviews” **35**, 351 [1944].
3. R. Roger și D. Neilson, „Chem. Reviews” **61**, 179 [1961].
4. K. Freudenberg, H. Eichel și F. Leitert, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **65**, 1183 [1932].
5. A. D. Goldberg, „Brit.” **605**, 952 (1948). „C.A.” **42**, 1193 [1948].
6. A. N. Bakșev și N. I. Gavrilov, „Jurnal Obșcei Himii” **22**, 2030 [1952].

7. B. Levenberg și J. M. Buchanan, „J. Amer. Chem. Soc.” **78**, 504 [1956].
8. A. K. Bose, F. Greer, J. S. Gots și C. C. Price, „J. org. Chem.” **24**, 1309 [1959].
9. M. Mengelberg, „Chem. Ber.” **89**, 1185 [1956], „Chem. Ber.” **93**, 2230 [1960].
10. E. Vargha și I. Monduk, „Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia”, **1961**, 121.
11. A. Balogh, E. Vargha și I. Balázs, „Studii cercetări biochim.” **1**, 97 [1958].
12. E. Vargha, A. Balogh și I. Balázs, „Studia Univ. Babeş-Bolyai”, Chemia, **1959**, 153.
13. P. G. Bay și O. Gisvold, „J. Amer. pharm. Assoc.” **44**, 585 [1955].
14. R. G. Petrova și N. I. Gavrilov, „Jurnal Obşcei Himii” **26**, 258 [1956].
15. T. Uno și K. Machida, „Bull. Chem. Soc. Japan” **35**, 276 [1962].

К ХИМИИ N-ДИАЦИЛАМИНОИМИДАТОВ (III)

Фталимидоацетамидины

(Резюме)

Изучались реакции превращения метил-(IIa), соответственно этилфталимидоацетимидата (IIb), в амидины, незамещённые и замещённые. Посредством обработки фталимидоацетимидатов (II) спиртным раствором аммиака образуется хлоргидрат (о-карбоксамидо)-бензамидоацетамидина (III) [8]. В условиях вполне безводных, под действием раствора соляной кислоты и в абсолютном этаноле, имеет место закрытие фталимидового цикла и соединение III превращается в хлоргидрат фталимидоацетамидина (IVb). Взамен, посредством обработки соединения III соляной кислотой 2n, образуется хлоргидрат (о-карбоксо)-бензамидоацетимидина (V). Из хлоргидрата амидина IVb можно получить свободное основание IVa, соответственно пикрат IVc.

Установилось, что вследствие реакции анилина, фталимидоацетимидаты реагируют без открытия фталимидового цикла, образуясь хлоргидрат N'-фенилфталимидоацетамидина (VIb). Под действием раствора нормальной гидроокиси натрия имеет место открытие фталимидового цикла и образуется амидин VII, имеющий двуполярную структуру. Из соединения VII можно снова получить хлоргидрат VIb посредством его кипячения в этаноловом растворе соляной кислоты в условиях вполне безводных. С помощью этанолового раствора пикриновой кислоты соединение VIa превращается в пикрат IVc, имея место и в этом случае закрытие фталимидового цикла.

Структура вышеуказанных амидинов была установлена на основании элементарных химических анализов и проверена с помощью инфракрасных спектров (Таблица № 1).

CONTRIBUTIONS À LA CHIMIE DES N-DIACYLAMINO-IMIDATES III

Phthalimido-acétamidines

(R é s u m é)

On a étudié les réactions de transformation respectives du méthyl-(IIa) et de l'éthyl-phtalimido-acétimide (IIb) en amidines non-substituées et substituées. En traitant les phtalimido-acétimides (II) par une solution alcoolique d'ammoniaque, on forme du chlorhydrate de (o-carboxamido)-benzamido-acétamidine (III) [8]. Dans des conditions parfaitement anhydres, sous l'action d'une solution d'acide chlorhydrique et dans l'éthanol absolu, a lieu la fermeture du cycle phtalimidique et le produit III se transforme en chlorhydrate de phtalimido-acétamidine (IVb). En échange, par le traitement du produit III à l'acide chlorhydrique 2n, il se forme du chlorhydrate de (o-carboxy)-benzamido-acétamidine (V). A partir du chlorhydrate d'amidine IVb on peut obtenir respectivement la base libre IVa ou le picrate IVc.

On a constaté qu'à la suite de la réaction de l'aniline, les phtalimido-acétimidates réagissent sans ouverture du cycle phtalimidique, avec formation du chlorhydrate de N'-phényl-phtalimido-acétamidine (VIb). Sous l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium normal a lieu l'ouverture du cycle phtalylique, et il se forme de l'amidine VII à structure bipolaire. A partir du produit VII on peut réobtenir le chlorhydrate VIb par ébullition dans une solution éthanolique d'acide chlorhydrique dans des conditions parfaitement anhydres. A l'aide d'une solution éthanolique d'acide picrique le produit VIa se transforme en picrate VIc, la fermeture du cycle phtalimidique ayant lieu dans ce cas aussi.

La structure des amidines mentionnées ci-dessus a été établie sur la base d'analyses élémentaires chimiques et vérifiée à l'aide des spectres I.R. (tableau 1).

CONTRIBUȚII LA CHIMIA N-DIACILAMINO-IMIDAȚILOR (IV)

Reacțiile ftalimido-acetimidaților cu amine primare bazice

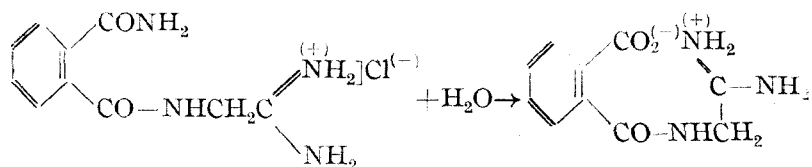
de

EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, ERICA HAMBURG

După Bose și colab. [1] ftalimido-acetimidații (I), sub acțiunea unei soluții alcoolice de amoniac, se transformă în ftalamido-amidină (II, R' = H). Conform acestei reacții are loc deschiderea ciclului ftalimidic. Această constatare a fost verificată și de cercetările noastre anterioare [2].

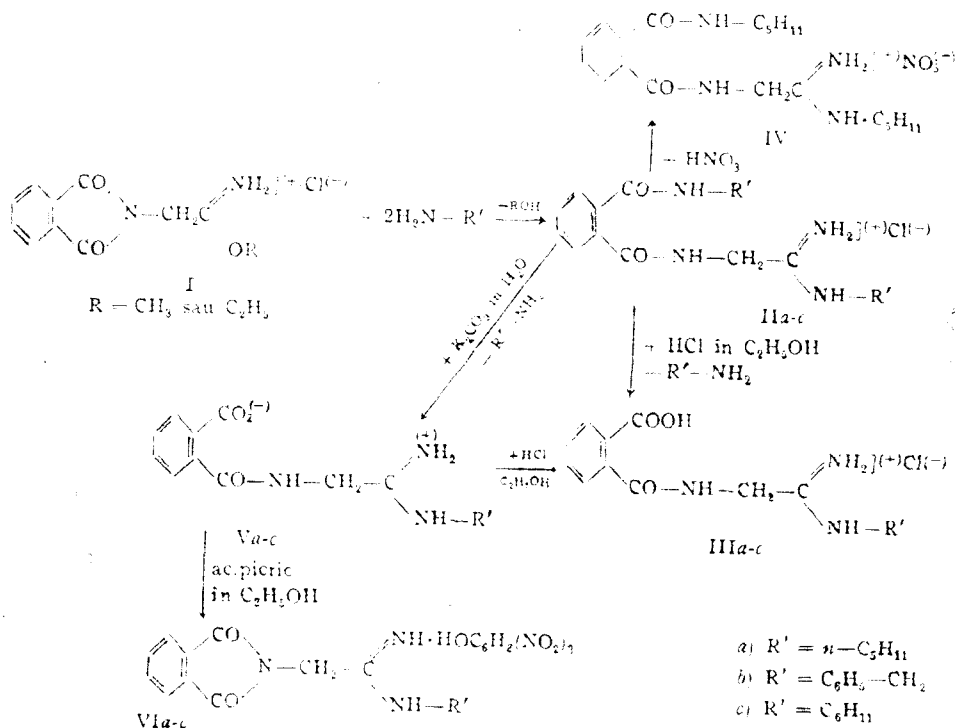
Totodată am arătat că aminele aromatice, cum ar fi anilina, cu o bazicitate scăzută, în reacția lor cu I, nu afectează gruparea ftalimidică, ci formează ftalimido-acetamidine.

Continuând cercetările, s-a studiat acțiunea aminelor primare cu o bazicitate pronunțată asupra ftalimido-acetimidaților. Drept substanță de model am folosit n-amilamina, benzilamina și ciclohexilamina. S-a constatat că aceste amine reacționează cu I în mod asemănător amoniacului, formându-se ftalamido-amidine substituie (IIa-c) sub formă de clorhidrați (tabelul 1). Structura acestor produși este dovedită prin datele analitice, cu ajutorul spectrului IR și prin reacții chimice. Astfel maximele caracteristice grupărilor C=O imidice nu apar în jur de 1700 și 1780 cm⁻¹ [2] în spectrul acestor substanțe. Pe de altă parte ftalamido-derivații prezintă o capacitate de hidroliză remarcabilă [3]. După Bose și colab [1] hidroliza grupării amidice din ftalamido-acetamidina are loc chiar sub acțiunea apei, datorită unei catalize intramoleculare, care implică — cu toată probabilitatea — participarea grupării amidinice :



După cercetările noastre, hidroliza grupării amidice, în cazul ftalamido-amidinelor substituie (IIa-c) are loc atât în mediu acid, cât

și în mediu neutru. Astfel tratându-se *IIa-c* cu o soluție alcoolică de HCl, se formează clorhidrații (o-carboxi)-benzamido-acetamidinelor N'-substituite¹ (*IIIa-c*) (tabelul 2). Drept produs secundar se obține clorhidratul aminei respective.



Este de menționat că, prin tratarea clorhidratului ftalamido-amidinei *IIa* ($\text{R} = n-\text{C}_5\text{H}_{11}$) cu o soluție apoasă de HNO_3 se formează nitratul IV, fără să aibă loc hidroliza grupării amidice.

Formarea nitratalui IV se poate datori insolubilității lui, în urma căreia el precipită instantaneu, înainte de a fi hidrolizat.

Tratându-se clorhidrații ftalamido-amidinelor *IIa-c* cu o soluție apoasă de K_2CO_3 până la neutralizare, în urma hidrolizei grupării amidice, se obțin (o-carboxi)-benzamido-acetamide N'-substituite cu o structură bipolară (*Va-c*). Structura produșilor *Va-c* este dovedită prin spectrul IR, care indică absența grupării ftalimidice și prezența grupării amidinice (tabelul 3), cât și prin reacția cu o soluție alcoolică de HCl, care conduce la formarea clorhidraților de (o-carboxi)-benzamido-acetamide (*IIIa* și *c*).

Prin fierberea benzamido-amidinelor *Va-c* cu o soluție alcoolică de acid picric, se obțin picrații ftalamido-acetamidinelor N'-substituite (*VIa-c*).

¹ În cele ce urmează se folosește notația N pentru atomul de azot al grupării amidice, iar N' pentru atomul de azot amidinic.

Restabilirea grupării ftalimidice se poate datora acțiunii temperaturii și acțiunii acidului [1]. Structura picraților este dovedită în primul rând de spectrul IR, în care apar maximele caracteristice legăturilor C=O imidice (tabelul 4).

Pentru efectuarea microanalizelor autorii își exprimă mulțumirile tovarăsei Meleca Eufrosina, diplomat universitar și Laboratorului de microanaliză al Academiei R.P.R., filiala Cluj.

PARTEA EXPERIMENTALĂ².

1. Reacția ftalimido-acetimidatilor cu amine primare bazice.

Clorhidrat de (N-benzil-o-carboxamido)-N'-benzil-benzamido-acetamidină (Iib). Se adaugă la rece la un amestec de 2,68 g (0,01 M) clorhidrat de etil ftalimido-acetimidat [4] și 10 ml eter anhidru, 2,2 ml (0,02 M) benzilamină în 20 ml eter anhidru. După două zile de ședere se filtrează produsul de reacție. Randamentul 4 g (93%). Produsul este solubil în acetonă și etanol; nu se solvă în eter și în apă rece. Pentru analiză se cristalizează din metanol absolut sau din alcool izopropilic și eter anhidru.

Produsul Iib se descompune la cca 80° și se topește la 129–130°; la 150–160° se colorează în roșu.

În mod analog s-au obținut produșii Iia și Iic (tabelul 1).

2. Reacția clorhidratului Iia cu o soluție apoasă de HNO₃.

Nitrat de (N-n-amil-o-carboxamido)-N'-n-amil-benzamido-acetamidină (IVa). Se adaugă la 1 g Iia cca 10–15 ml HNO₃ diluat. Precipită instantaneu o substanță albă, cristalină. Se filtrează cristalele, se spală de câteva ori cu apă rece și se usucă în vid, obținându-se IVa, cu un randament de 0,9 g (84%). Este solubilă în etanol la rece și în apă fierbinte. Nu se dizolvă în eter, acetat de etil, clorofom. Pentru analiză produsul brut se recrystalizează de două ori din apă fierbinte. P.t. 173–174°.

| | | | |
|----------|--|--------|---------|
| | C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ · HNO ₃ · 1/2H ₂ O (432,5) | | |
| Calculat | C 55,53 | H 7,92 | N 16,20 |
| Găsit | C 55,90 | H 8,2 | N 16,73 |

Principalele maxime în spectrul I.R.: 3330, 3250, 3100 cm⁻¹ (ν_{N-H}); 1690 cm⁻¹ (ν_{C=O} amidic); 1640 cm⁻¹ (ν_{C=N}).

3. Reacția ftalamido-amidinelor Iia-e cu o soluție etanolică de HCl.

Clorhidrat de N'-ciclohexil-(o-carboxi)-benzamido-acetamidină (IIIc). Se tratează la temperatura camerei 1 g Iic (tabelul 1) cu 10 ml soluție etanolică de HCl. După 8 ore de ședere la temperatura camerei, se filtrează cristalele, obținând un amestec de IIIc și clorhidratul ciclohexilaminei. Substanța din urmă se extrage prin fierbere cu dioxan. Se filtrează cristalele IIIc nedizolvate, se macerează cu acetonă și apoi cu eter. Randament 0,65 g (80%). P.t. 247–248°.

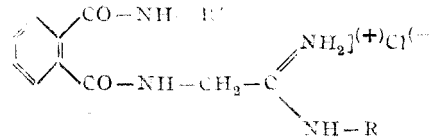
Se obține în mod analog și clorhidratul IIIa (vezi tabelul 2).

4. Reacția ftalamido-amidinelor Iia-e cu o soluție de carbonat de potasiu.

N'-n-Amil-(o-carboxi)-benzamido-acetamidină (Va). Se dizolvă 1 g Iia în 10 ml apă caldă și se tratează cu o soluție saturată de K₂CO₃ până la neutralizare. După răcirea soluției obținute, precipită o substanță albă, cristalină. După filtrare și uscare se obține 0,7 g Va. Randamentul 95%. P.t. 192°. Produsul este solubil în etanol și în apă caldă, insolubil în eter, clorofom și acetat de etil. Pentru analiză se recrystalizează din apă. P.t. 205–206°.

În mod analog s-au obținut și substanțele Vb și Vc (vezi tabelul 3).

² Punctele de topire nu sînt corijate. Pentru analiză substanțele au fost uscate în vid (12 Torr.) la 130°.

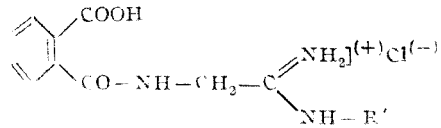


IIa-c

| Nr. subst. | R' | Rand. % | Purificare* | P. t. °C | Formula brută/ Greut. mol. | Analize calc./găsit | | | | Nr. de unde al vibrațiilor de valență caracteristice (în cm ⁻¹) | |
|------------|---|---------|---|---------------------------|--|---------------------|------|----------------|--------------|---|----------------------|
| | | | | | | C | H | N | Cl | ν _{N-H} | regiunea carbonilică |
| IIa | n-C ₆ H ₁₁ | 80 | Recrist. din : MeOH + Et ₂ O abs. Triturare Et ₂ O | 158,5-159 (desc.) | C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ · HCl 397,0 | 60,50 | 8,38 | 14,11 | 8,93 | acoperite | 1700-1600** |
| | | | | | | 60,48 | 8,25 | 14,12 | 9,10 | | |
| IIb | C ₆ H ₅ CH ₂ | 93 | Recrist. din : MeOH + Et ₂ O sau IpOH + Et ₂ O | 129-130 desc. la 80 | C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₂ · HCl 436,9 | 65,97 | 5,77 | 12,82 | 8,12 | acoperite | 1700-1640** |
| | | | | | | 65,40 | 6,29 | 12,45 | 8,18 | | |
| IIc | C ₆ H ₁₁ | 90 | Fierbere cu Me ₂ CO | 173-176 (desc.) | C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₂ · HCl 421,0 | — | — | 13,31 13,30 | 8,42 8,06 | — | — |

* Prescurtările folosite în tabele: MeOH=metanol; EtOH=etanol; IpOH=alcool izopropilic; Et₂O=eter; Me₂CO=acetona; AcOEt=acetat de etil.

** Maxime late, contopite.

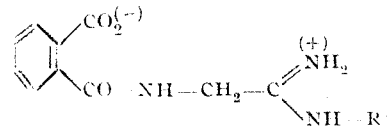


IIIa-c

| Nr. subst. | R' | Rand. % | Recrist. | P.t. °C | Reacția | Formula brută/Greut. mol. | Analize calc/găsit | | | | Nr. de unde al vibrațiilor de valență caracteristică (în cm^{-1}) | | |
|------------|---|---------|------------------------|---------------------|---------|---|--------------------|--------------|----------------|----------------|---|---------------------------|--------------------|
| | | | | | | | C | H | N | Cl | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ amidic | $\nu_{\text{C=N}}$ |
| IIIa | n-C ₃ H ₁₁ | 85 | EtOH+HCl | 191—193 | 3 și 5 | C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ ·HCl 327,8 | 54,96 54,30 | 6,77 7,09 | 12,82 12,84 | 10,81 — | 3360 3240 3100** | 1690 | 1640 |
| IIIb | C ₆ H ₅ CH ₂ | 90 | MeOH+Et ₂ O | 180 desc. la 179 | 5 | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃ ·HCl 347,8 | 58,70 59,30 | 5,22 5,59 | 12,08 12,07 | 10,2 — | 3310 3250 | 1695 1680 | 1655 1635 |
| IIIc | C ₆ H ₁₁ | 40 | Purificare specială* | 247—248 | 3 și 5 | C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ ·HCl 339,8 | — | — | 12,37 12,70 | 10,43 10,37 | — | — | — |

*Se purifică prin fierberea produsului de reacție cu dioxan, îndepărtându-se prin această clorhidratul ciclohexilaminei. Rezidul se triturează cu acetonă și eter.

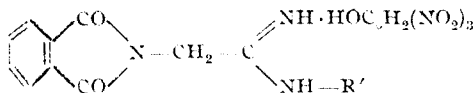
**Bandă lată.



Va—c

| Nr. subst. | R' | Rand. % | Recrist. din | P.t. °C | Formula brută/ Greut. mol. | Analize calc./găsit | | | Nr. de unde al vibrațiilor de valență caracteristice (in cm ⁻¹) | | | |
|------------|---|---------|--------------------------------------|---------|---|---------------------|--------------|----------------|---|------------------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | | C | H | N | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{C=O}}$ amidic | $\nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ |
| Va | n-C ₅ H ₁₁ | 95 | EtOH și H ₂ O | 205—206 | C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₃ 291,3 | 61,84 62,07 | 7,27 7,31 | 14,42 14,30 | 3300— 3200* | 1685 | 1658 | 1375 1306** |
| Vb | C ₆ H ₅ CH ₂ | 70 | EtOH. Triturare cu Et ₂ O | 207—208 | C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃ 311,3 | 65,59 65,76 | 5,51 5,58 | 13,50 13,65 | 3285 | — | 1640*** | 1373 1310 |
| Vc | C ₆ H ₁₁ | 40 | EtOH + H ₂ O | 225 | C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ · 1/2 H ₂ O 312,3 | 61,53 61,91 | 7,10 7,41 | 13,46 14,01 | 3300 3180 | — | 1650* | 1372 |

* Bandă lată.
 ** Maximă intensă.
 *** Mai multe benzi suprapuse.



VIa-c

| Nr. subst. | R' | Rand. % | Recrist. | P.t. °C | Formula brută/ Greut. mol. | Analize calc./găsit | | | Nr. de unde al vibrațiilor de valență caracteristice (în cm ⁻¹) | | | | |
|------------|---|---------|--|------------------------------|---|---------------------|--------------|----------------|---|-----------------|-------------|--------------|----------------------|
| | | | | | | C | H | N | νN-H | νC=O imidic | νC=O amidic | νC=N | νC-N |
| VIa | n-C ₃ H ₇ | 60 | AcORt | 140 desc. Ia : 136-137 | C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ ·C ₆ H ₄ N ₃ O ₇ 502,4 | 50,19 50,76 | 4,41 5,00 | 16,73 16,02 | 3330 | 1766* 1700** | | | 1360 1330 1315 |
| VIb | C ₆ H ₅ CH ₂ | 90 | Me ₂ CO + eter de petrol; H ₂ O | 186-187 | C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ ·C ₆ H ₄ N ₃ O ₇ 522,4 | 52,88 53,10 | 3,47 3,88 | 16,10 16,33 | 3330** | 1770 1700 | 1680 | 1655 1630 | 1380 1910*** |
| VIc | C ₆ H ₁₁ | 98 | EtOH + H ₂ O; Me ₂ CO + benzină | 162-163 | C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₂ ·C ₆ H ₄ N ₃ O ₇ 514,4 | 51,35 52,00 | 4,31 5,07 | 16,34 16,03 | acoperite | 1765 1713 | 1680 | 1622 | 1388 1315*** |

* Bandă ascuțită și mijlocie.

** Bandă intensă și lată.

*** Mai multe vibrații în intervalul indicat.

5. Formarea clorhidraților IIIa și IIIc din amidinele Va și Vc cu structură bipolară.

Se tratează la rece 1 g Va sau Vc cu 10 ml soluție de HCl în etanol absolut. După câteva ore de ședere se filtrează precipitatul și se efectuează purificarea ca și la reacția 3, obținând Va respectiv Vc (tabelul 2).

6. Formarea picraților ftalimido-acetamidinelor VIa-c din amidinele Va-c.

Picratul N'-n-amil-ftalimido-acetamidinei (VIa). Se fierbe câteva minute 0,12 g Va cu o soluție etanolică saturată de acid picric. După răcire și o ședere de 24 ore, se filtrează cristalele separate, se spală de mai multe ori cu eter. Rândament 0,12 g (60%). P.t. 140°, se descompune la 136—137°.

Produsul este solubil în etanol, acetonă, acetat de etil; insolubil în eter. Pentru analiză se recrystalizează din acetat de etil și se usucă în vid (12 Torr), la 130°, peste P₂O₅. Punctul de topire nu se ridică după recrystalizare.

O b s e r v a ț i e. În cazul preparării picraților VIb și VIc, soluția etanolică se evaporă în vid pînă la sec, după care se recrystalizează dintr-un solvent adecvat (vezi tabelul 4).

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

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

1. A. K. Bose, F. Greer, J. S. Gots și C. C. Price, „J. org. Chem.”, **24**, 1309 [1959].
2. E. Vargha, I. Balázs și A. Balog, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, ser. I fasc. 1, *Chemia*, **311** [1963].
3. M. L. Bender, Y. L. Chow și F. Chloupek, „J. Amer. Chem. Soc.”, **80**, 5380 [1958].
4. E. Vargha, A. Balog și I. Balázs, „Studia Univ. Babeș-Bolyai”, ser. I fasc. 2, *Chemia*, 153 [1959].

К ХИМИИ N-ДИАЦИЛАМИНОИМИДАТОВ (IV)

Реакции фталимидоацетимидатов с основными первичными аминами

(Резюме)

Изучалась реакция некоторых первичных аминов, имеющих основной характер, с фталимидоацетимидатами (I) в эфирном растворе. Установлено, что n-амилами, бензилами и циклогексилами реагируют подобно аммиаку [1, 2], образуя замещенные фталамидоамидины (IIa-c). Амидная группа этих веществ легко гидролизует как в кислотной среде, так и в нейтральной. Под действием HCl, в этаноловом растворе, IIa-c превращается в хлоргидраты (o-карбоксо)-бензамидоацетамидинов (IIIa-c) с отщеплением хлоргидрата соответствующего амина. В результате реакции фталамидоамидинов IIa-c с K₂CO₃ (в эквивалентных количествах) получают (o-карбоксо)-бензамидоацетамидины (Va-c) с дипольной структурой.

Обработав IIa (R = n — C₅H₁₁) с разбавленной HNO₃, образуется труднорастворимая в воде азотнокислая соль IV. Реакция имеет место, в этом случае, без гидролиза амидной группировки.

Посредством кипячения амидинов Va-c со спиртовым раствором пикриновой кислоты, они превращаются в восстановленном фталимидной группы в N'-замещенные фталимидоацетамидины (VIa-c).

CONTRIBUTIONS À LA CHIMIE DES N-DIACYLAMINO-IMIDATES (IV)

Réactions des phtalimido-acétimidates avec des amines primaires basiques

(R é s u m é)

On a étudié la réaction de certaines amines primaires à caractère basique avec des phtalimido-acétimidates (I) en solution étherique. On a constaté que la n-amylamine, la benzylamine et la cyclohexylamine réagissent de façon similaire, comme l'ammoniaque [1, 2], et qu'il se forme des phtalamido-amidines substituées (IIa-c). Le groupement amidique de ces substances s'hydrolyse facilement dans un milieu tant acide que neutre. Sous l'action du HCl en solution éthanolique les IIa-c se transforment en chlorhydrates des (o-carboxy)-benzamido-acétamidines (IIIa-c) par scission du chlorhydrate de l'amine respective. Par suite de la réaction des phtalamido-amidines IIa-c avec du K_2CO_3 (quantités équivalentes) on obtient des (o-carboxy)-benzamido-acétamidines (Va-c) à structure bipolaire.

En traitant le IIa ($R = n-C_5H_{11}$) avec du NHO_3 dilué, il se forme du nitrate IV, peu soluble dans l'eau. La réaction a lieu dans ce cas sans l'hydrolyse du groupement amidique.

En faisant bouillir les amidines Va-c avec une solution alcoolique d'acide picrique, elles se transforment par rétablissement du groupement phtalimidique en phtalimido-acétamidines N'-substituées (VIa-c).

La structure des produits obtenus a été vérifiée par des réactions chimiques et à l'aide du spectre dans l'infra-rouge.

CERCETĂRI ASUPRA DISTRIBUȚIEI FORMELOR DE MANGAN ȘI A RAPORTULUI FIER/MANGAN PE PROFILUL UNOR SOLURI DE LA GEOAGIU

de

A. CONTREA și I. EPURE

Manganul face parte dintre microelementele cu rol deosebit de important în creșterea și dezvoltarea plantelor. Datorită posibilității sale de a trece reversibil prin diferite stări de valență, manganului i se atribuie rol important în multe procese de oxido-reducere. Deja G. Bertrand [7] a arătat că acțiunea oxidazelor este întărită prin prezența manganului, lucru constant în cazul oxidazei Lacasse. Puterea oxidantă a acestei enzime este o funcție a conținutului ei în mangan.

Lundegardh [citată după 7] consideră manganul drept catalizator în respirația plantelor superioare. Referindu-se la potențialul red-oxidat al sistemului $Mn^{+2}/Mn^{+3} = +1,51$ V, el este de părere că manganul ar îndeplini pentru celula vegetală un rol analog celui al fierului pentru celula animală. Unii cercetători susțin că manganul are o influență asupra nitrificării, amonificării și denitrificării [7]. În prezent a mai fost dovedit rolul de complement anorganic al manganului și pentru multe alte procese enzimatică [12].

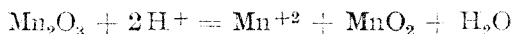
S-a dovedit apoi faptul că și excesul de mangan are o acțiune nefavorabilă asupra plantelor [13]. Ca urmare a antagonismului dintre fier și mangan, un exces de mangan duce la tulburarea schimbului ciclic de valență între forma oxidată și cea redusă a fierului din enzimele ce conțin fier. După Glenister [citată după 7] pentru ca acest schimb să decurgă normal trebuie ca raportul Fe/Mn să fie cel puțin 2:1.

Conținutul în mangan din plante variază foarte mult, aceasta depinzând de specia plantei, de solul pe care este cultivată, de climă, de lucrările agrotehnice aplicate, etc. La fel și în sol, conținutul în mangan variază în limite destul de largi, în funcție de roca pe care s-a format solul, de natura solului și de diferite condiții existente în sol. Manganul se prezintă în sol în următoarele forme, legate de anumite stări de oxidare :

1. ioni de Mn^{+2} din soluția solului, numit și mangan hidrosolubil ;

2. ioni de Mn^{+2} adsorbiți prin reacții de schimb pe coloizii solului sau mangan schimbabil;
3. Mn^{+2} sub formă de $MnCO_3$ — rodocrozit — înfilnit în solurile calcareose sau în orizonturile carbonatate;
4. Mn^{+2} cuprins în silificații insolubili din fracția minerală a solului, în fosfați, etc.;
5. oxizi de mangan de tipul piroluzitei — MnO_2 , manganitei — $MnO(OH)_2$ și hausmanitei — Mn_3O_4 ;
6. Mn^{+2} și Mn^{+3} legat și sub formă organică în complexul humic al solului.

Dintre formele amintite, manganul hidrosolubil și manganul schimbabil sînt forme imediat accesibile plantelor. Circuitul manganului în sol se desfășoară în așa fel încît în condiții de aerobioză, de alcalinitate și sub acțiunea microorganismelor, manganul bivalent se oxidează la Mn_2O_3 trecînd astfel în forme greu solubile și deci practic inaccesibile pentru plante. La scăderea pH-ului, Mn_2O_3 suferă după Mann și Questel [3,7] o reacție de dismutație după ecuația :



trecînd astfel în forme de Mn mai ușor accesibile.

Dealtfel oxizii de tipul MnO_2 , în care manganul are valența IV deși e greu solubil, poate deveni într-un timp relativ scurt accesibil plantelor ca urmare a faptului că este mai ușor reductibil la ioni de Mn^{+2} decît oxizii în care manganul este în stare trivalentă [3,7]. Dimpotrivă manganul sub formă de carbonat care este ușor solubil în soluții acide devine mai greu asimilabil, deoarece solurile carbonatate au reacție alcalină, fapt ce explică dealtfel apariția carenței de mangan pe astfel de soluri [6,9]. În felul acesta, pe soluri foarte acide [cu pH sub 4,5] conținutul în mangan asimilabil îndeosebi cel schimbabil crește și la fel crește și manganul hidrosolubil din soluția solului, putînd atinge chiar limita de toxicitate, în timp ce la creșterea alcalinității, reacția de dismutație amintită regresează, devenind practic neînsemnată la pH = 8. Din această cauză, cantitatea de mangan capabil de schimb nu depinde de cantitatea de mangan total din sol, ci de condițiile de pH, de oxidoreducere, de umiditate și de viața bacteriană a solului, iar raportul dintre diferitele forme de mangan ne poate da o idee asupra acestor condiții existente în sol.

În general se consideră ca mangan accesibil plantelor așa numitul mangan activ, care conține următoarele forme: mangan hidrosolubil, mangan schimbabil și manganul din oxizii ușor reductibili.

Manganul activ se determină prin extracții cu soluții tampon ce deplasează manganul schimbabil și cărora li s-a adăugat un reducător (hidrochinonă, hidroxilamină sau sulfid alcalin) [10] pentru reducerea compușilor de mangan ușor reductibili.

Manganul schimbabil se determină prin extragerea manganului din sol cu diferite soluții de săruri, care deplasează manganul prin reacții de schimb cationic.

Manganul hidrosolubil e de obicei în cantități neînsemnate și în general nu se determină, el fiind cuprins alături de celelalte forme extractibile de mangan.

În schimb unii autori [1, 2, 14] determină așa numitul mangan mobil, care se obține prin extracție cu H_2SO_4 0,5n, această formă cuprinzând: manganul hidrosolubil, manganul schimbabil, manganul sub formă de carbonați și de oxizi ușor solubili.

Manganul total se determină în soluția obținută după dezagregarea solului.

Asupra conținutului în mangan din solurile de la noi din țară s-au făcut relativ puține studii. Astfel A. Duca și colaboratorii [4,8] au determinat manganul total din aprox. 100 soluri din Ardeal pe orizonturile de la suprafață, găsind valori cuprinse între 69,0 —190 mg Mn la 100 g sol în funcție de tipul de sol. V. Ababi [1] a determinat 3 forme de mangan: mangan schimbabil, mangan mobil și mangan total pe profilul unor soluri de munte din regiunea Suceava.

În prezenta lucrare s-a studiat distribuția manganului schimbabil, a manganului activ, a manganului mobil, a manganului total și a fierului pe profilul a 3 soluri de la Geoagiu.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Materialul.

S-a lucrat cu 3 tipuri de sol și anume:

1. sol negru de fîneață
2. sol aluvial brun gleizat
3. lăcoviște solonțată puternic colmatată.

Metoda de lucru.

Manganul schimbabil a fost extras cu soluție de KNO_3 1 n. iar dozarea s-a făcut fotocolorimetric, după înlăturarea clorurilor și oxidarea manganului la permanganat cu $(NH_4)_2S_2O_8$ în mediu de HNO_3 și în prezență de $AgNO_3$ drept catalizator [2].

Manganul activ s-a dozat după metoda lui Bittel [4] prin extragere cu soluție de $CH_3COONa-CH_3COOH$ tamponată la pH-ul propriu al probei de sol și cu adaos de 0,2% clorhidrat de hidroxilamină. Metoda a fost modificată de noi în sensul că oxidarea nu s-a făcut cu KIO_4 ci tot cu $(NH_4)_2S_2O_8$ în prezență de $AgNO_3$, după precipitarea și filtrarea ionilor de clor.

Manganul mobil s-a dozat după metoda lui Vlasiuc [14] prin extracție cu H_2SO_4 0,5 n.

Manganul total s-a dozat după metoda indicată de Duca [4] în extractul obținut după dezagregarea solului cu apă regală și $HClO_4$.

În același extract a fost dozat fierul total cu acid sulfosalicilic, în mediu amoniacal.

La dozarea manganului înainte de oxidarea cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ s-a adăugat în toate cazurile câte 0,5 ml H_3PO_4 85% pentru complexarea ionilor de Fe^{+3} .

Curba de etalonare s-a efectuat prin oxidarea unor soluții etalon de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck în aceleași condiții ca și extractele de sol.

Determinările au fost efectuate în 2 repetiții.

Citirea extincțiilor s-a făcut la fotocolorimetrul Dr. Lange model VII după metoda deviației, folosind la dozarea manganului filtre V G 9 iar la dozarea fierului filtre B G 7.

Rezultatele determinărilor sînt date în tabelul nr. 1. În graficele 1—3 sînt reprezentate variația pH-ului, a fierului total și a raportului Fe/Mn, iar în graficele 4—6 distribuția formelor de mangan pe profil.

Tabelul nr. 1

Variația pe profil a formelor de mangan a fierului și a raportului fier/mangan

| Tipul de sol | Adîncimea cm | Orizontul | pH în KCl 0,02 n | Umidi-tate % | mg mangan la 100 g sol | | | | Fier total % | Fe/Mn |
|--|--------------|--------------------|------------------|--------------|------------------------|-------|-------|--------|--------------|-------|
| | | | | | Schimb | Activ | Mobil | Total | | |
| Sol negru de fineață | 0—16 | A A | 6,6 | 4,58 | 1,89 | 15,12 | 15,12 | 75,60 | 3,37 | 44,6 |
| | 19—39 | A N | 6,6 | 5,47 | 1,10 | 9,41 | 9,41 | 75,24 | 3,17 | 42,2 |
| | 45—55 | B I | 6,5 | 5,60 | 1,53 | 10,05 | 10,39 | 59,78 | 3,26 | 54,6 |
| | 100—110 | B C | 7,2 | 4,01 | 0,46 | 3,02 | 18,93 | 42,43 | 1,68 | 39,6 |
| Sol aluvial brun gleizat | 0—18 | A A (α_2) | 6,5 | 4,00 | 3,43 | 9,24 | 9,78 | 70,30 | 2,19 | 33,3 |
| | 18—34 | A N | 6,4 | 4,40 | 1,37 | 1,47 | 6,51 | 63,84 | 2,34 | 36,7 |
| Lăcoviste solonțată puternic colmatată | 0—16 | A A | 8,06 | 5,70 | 0,30 | 7,55 | 20,78 | 95,40 | 3,82 | 40,0 |
| | 16—28 | B S g | 8,06 | 5,90 | 0,30 | 7,12 | 19,93 | 88,19 | 4,29 | 48,7 |
| | 28—42 | B S g | 8,26 | 7,50 | 0,30 | 6,36 | 12,83 | 88,61 | 4,45 | 50,3 |
| | 48—58 | B S c | 8,56 | 5,00 | 0,17 | 8,15 | 13,44 | 105,00 | 4,17 | 39,7 |
| | 60—75 | B S c | 8,40 | 6,60 | 0,51 | 11,07 | 18,23 | 95,40 | 4,35 | 45,6 |
| | 82—100 | G | 8,40 | 5,30 | 0,21 | 13,14 | 14,00 | 95,40 | 1,69 | 17,7 |

DISCUȚIA REZULTATELOR.

a) *Manganul total.* Conținutul în mangan total al solurilor cercetate prezintă în orizonturile de suprafață valori cuprinse între 70,30 mg Mn la 100 g sol în solul aluvial brun gleizat și 95,40 mg la 100 g la lăcoviștea solonțată puternic colmatată. Repartiția pe profil a manganului total arată o acumulare în orizonturile de suprafață cu descreștere spre adîncime în profilele solurilor negru de fineață și aluvial brun gleizat, în timp ce în profilul de lăcoviște se constată o repartizare aproape uniformă cu o ușoară tendință de acumulare la adîncimea de 48—58 cm în orizontul BSc. Tendința de acumulare a manganului total în orizonturile de suprafață la primele două profile ar putea fi explicată prin mobilizarea manganului sub acțiunea rădăcinilor plantelor și a legării unei părți însemnate de mangan în combinații cu materia organică a solului.

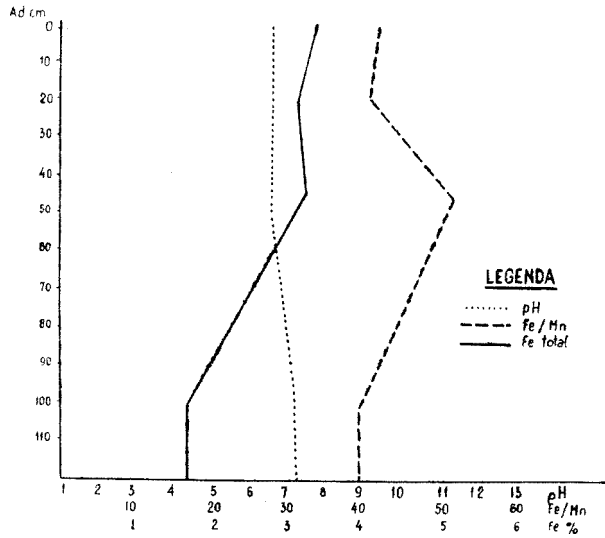


Fig. 1. Variația pe profil a pH-ului, Fe și Fe/Mn. Sol negru de fineață.

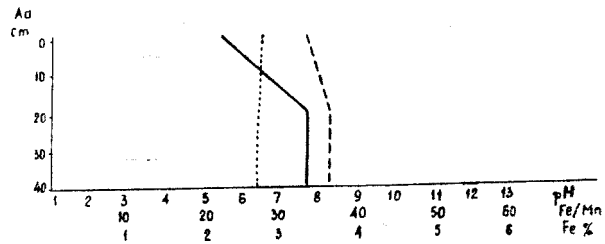


Fig. 2. Variația pe profil a pH-ului, Fe și Fe/Mn. Sol aluvial brun gliazat.

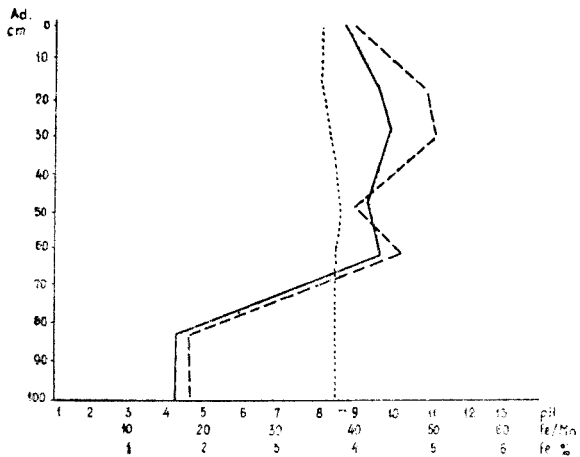


Fig. 3. Variația pe profil a pH-ului, Fe total și Fe/Mn. Lăcoviște solonțată puternic colmatată.

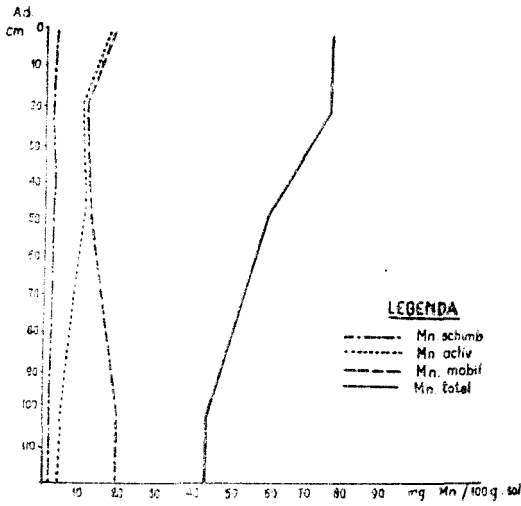


Fig. 4. Variația pe profil a formelor de mangan. Sol negru de fineață.

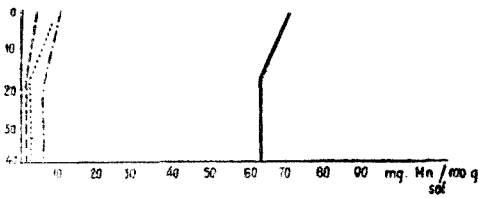


Fig. 5. Variația pe profil a formelor de mangan. Sol aluvial brun gleizat.

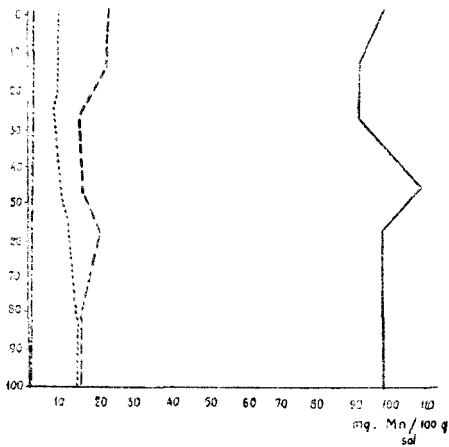


Fig. 6. Variația pe profil a formelor de mangan. Lăcoviște solonțăță puternic colmatată.

În cazul profilului de lăcoviște, solul fiind puternic colmatat și materia organică fiind acumulată în orizonturile inferioare, aceasta a determinat o repartiție mai uniformă a manganului pe profil.

b) *Manganul schimbabil*. Manganul schimbabil prezintă în general valori scăzute în toate trei profilele. O valoare ceva mai ridicată o prezintă solul aluvial brun gleizat, de 3,43 mg Mn la 100 g ceea ce reprezintă 4,9% din conținutul în mangan total, fapt în concordanță cu starea de gleizare a solului care la pH-ul corespunzător slab acid de 6,5 presupune existența manganului și sub forma redusă de ioni Mn^{+2} ușor adsorbabili pe suprafața coloizilor.

În solul negru de fineață, manganul schimbabil prezintă o variație asemănătoare cu manganul activ, în timp ce la lăcoviștea solonțată colmatată prezintă valori foarte scăzute (0,3 mg Mn la 100 g) fapt care ne arată că deși conținutul în mangan total este destul de ridicat chiar în orizonturile în care s-au instalat procesele de gleizare, solubilitatea manganului este practic neînsemnată din cauza pH-ului alcalin care determină fixarea manganului sub formă de compuși greu solubili de valență superioară.

c) *Manganul activ*. Manganul activ prezintă în orizonturile de la suprafață valori cuprinse între 7,55 mg Mn la 100 g sol reprezentând 7,9% din manganul total la lăcoviștea solonțată colmatată și 15,12 mg Mn la 100 g sol reprezentând 20,3% din manganul total la solul negru de fineață.

Variația pe profil a manganului activ urmează în general o proporționalitate cu manganul total pe toate profilele de sol studiate, menținându-se în toate cazurile la valori mai mici sau cel mult egale cu manganul mobil.

d) *Manganul mobil*. Manganul mobil arată o variație diferită, în funcție de tipul de sol și de condițiile de pH, oscilând între valorile de 9,78 mg Mn la 100 g sol reprezentând 13,8% din manganul total la solul aluvial brun gleizat și 20,70 mg Mn la 100 g sol reprezentând 21,8% din manganul total în orizontul de suprafață al lăcoviștei solonțate colmate.

Urmărind variațiile pe profil, observăm că în cazul solului negru de fineață manganul mobil în primele 3 orizonturi prezintă valori aproape identice cu manganul activ extras cu soluția de schimb și reducătoare tamponată la pH-ul propriu al probei de sol în timp ce orizontul BC manganul mobil prezintă valori mai ridicate. Explicația acestei comportări ar fi că în aceste prime 3 orizonturi oxizii de mangan ușor solubili sînt ușor reductibili, deci de tipul piroluzitei. În orizontul BC însă, soluția extractivă și reducătoare avînd ca și solul un pH de 7,2 solubilizează mai greu manganul decît soluția acidă fapt ce ar sugera existența în acest orizont a carbonatului manganos ușor solubil în soluții acide. Rezultă de aici o diferență de 15,91 mg Mn la 100 g sol corespunzător la 37,5% din manganul total sub formă de $MnCO_3$, combinație în care manganul deși e bivalent este mai greu accesibil plantelor la pH-ul solului.

În privința solului de lăcoviște solonțată colmatată ca urmare a condițiilor de alcalinitate ridicată prezente în sol, circa 80% din manganul total rămâne sub formă de compuși stabili inaccesibili. Se constată o creștere ușoară spre adâncime a formei de mangan activ, care în ultimul orizont G devine egală cu forma de mangan mobil, cu toată valoarea ridicată a pH-ului. Acest fapt pare a fi în concordanță cu unele observații ale lui Lunde gardh în sensul că cea mai puternică fixare a manganului are loc în reacție neutră și că alcalinizarea mai puternică mobilizează ceva mangan, după cum au arătat și Popp și Maschaupt [7]. Dealtfel Serdobski [11] a arătat că în condiții de alcalinitate puternică (pH 8,5) manganul poate trece ușor sub formă de complecși mobili cu acizii humici din sol.

c) *Fierul total*. Fierul total variază în orizonturile de suprafață între valorile de 2,19% la solul aluvial brun gleizat și 3,82% la lăcoviștea solonțată puternic colmatată. Pe profil se observă la solul negru de fîneață o acumulare a fierului ca și a manganului în orizonturile superioare, în timp ce la lăcoviștea solonțată și colmatată un conținut mai ridicat în fier îl prezintă orizontul B de 4,45% pentru ca în orizontul gleizat G să scadă la 1,69%.

Raportul Fe/Mn prezintă valori medii în jurul cifrei 45, cu oscilații între 17,7 în orizontul gleizat al lăcoviștei solonțate colmatate și 54,6 în orizontul B₁ al solului negru de fîneață.

Se observă un paralelism între conținutul în fier total și raportul Fe/Mn la toate profilele cercetate.

CONCLUZII

Din cercetarea distribuției formelor de mangan pe profilul solurilor studiate, se constată dependența formelor accesibile ale manganului de condițiile de pH și de oxido-reducere existente în sol, indiferent de conținutul solului în mangan total.

În general, forma de mangan activ extras cu soluții extractive tamponate la pH-ul solului și cu adaos de reducător prezintă valori mai reduse sau cel mult egale cu forma de mangan mobil, care se extrage cu H₂SO₄ 0,5 n. Valorile cele mai apropiate ale acestor două forme de mangan se întâlnesc în orizonturile cu pH apropiat de valoarea 6,5. Alcalinizarea și condițiile de reducere existente în solurile care prezintă fenomene de gleizare contribuie deasemenea la modificarea raportului între aceste două forme de mangan. De aceea se recomandă determinarea și a formei de mangan activ extrasă la pH-ul solului când se studiază distribuția formelor de mangan în sol, deoarece manganul activ este forma cea mai apropiată de posibilitățile de asimilare ale plantelor.

Se constată un paralelism între conținutul solului în fier total și raportul Fe/Mn pe profilul solurilor cercetate. Valorile raportului Fe/Mn oscilează în jurul cifrei de 45.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Ababi, „Studii cercet. științ.”, ser. chimie (Iași), **9**, nr. 1, 35 [1958].
2. I. Băjescu, A. Chiriac, S. Salzman, I. Vintilă, *Probleme de pedologie*, Ed. Acad. R.P.R., București, 1958, p. 157, 209.
3. R. Bittel, „Ann. agr.”, seria A, **1**, 91 [1957].
4. A. Duca, D. Stănescu, „Studii cercet. chim.” (Cluj), **8**, nr. 1—2, 75 [1957].
5. G. Ionescu-S., I. Staicu, *Agrotehnica*, Ed. agro-silvică de stat, București, vol. I, 1958.
6. N. G. Maximov, *Fiziologia plantelor*, Ed. agro-silvică de stat, București, 1952.
7. M. Scharer, *Biochemie der Spurenelemente*. Berlin, Ed. Paul Parey, 1941.
8. M. Nemeș, A. Duca, C. Bilauș, D. Stănescu, „Roczniki Gleboznawcze.”, **X**, Z. 1, Warszawa, 1961, p. 279.
9. H. Chirilei, M. Pușcaș, I. Bărbat, *Manual de fiziologia plantelor*. Litogr. și tipogr. învățământului, București, 1958.
10. P. Schachtschabel, R. Thun, R. Herrmann, E. Knickmann, *Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethode (Methodenbuch)*, Bd. I, Die Untersuchung von Böden, Neumann Verlag, Rabeul-Berlin, 1955.
11. J. P. Serdobolski, M. G. Sineaghina, „Pocivovedenie”, **8**, 42 [1953].
12. E. Soru, *Biochimie medicală*. I, ed. II, Editura medicală, București, 1959.
13. L. Stermit, K. Biot, „Agriculture”, **1**, 1960.
14. P. A. Vlasinc, L. D. Landenskaja, „Pocivovedenie”, **6**, 323 [1950].

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ МАРГАНЦА И ОТНОШЕНИЯ ЖЕЛЕЗО—МАРГАНЕЦ В ПРОФИЛЕ ПОЧВ ОКОЛО МЕСТНОСТИ ДЖОАДЖУ

(Резюме)

Авторы исследовали распределение форм марганца и железа в трёх профилях почв около местности Джоаджу. Было проанализировано содержание изменяющегося, активного, подвижного и валового марганца, и валового железа.

Была установлена зависимость доступных форм марганца от условий pH и окисления — восстановления, имеющихся в почве, безразлично от содержания в почве валового марганца.

Вообще, форма активного марганца, экстрагированного при помощи экстрактивных растворов, тампонированных на pH почвы и с добавлением восстановителя, представляет более подвижные значения или, самое большее, равные форме подвижного марганца, экстрагируемого с помощью H_2SO_4 0,5 н. Ближайшие значения этих двух форм марганца встречаются в горизонтах с pH близким к значению 6,5. Подщелачивание и условия восстановления, присутствующие в почвах, представляют явления глейзации и способствуют изменению отношения между этими двумя формами марганца. Поэтому, рекомендуется и определение активного марганца, в случае распределения форм марганца в почве. Активный марганец является той формой, которая обеспечивает наилучшие условия для ассимиляции Mn растениями.

Установлена прямая зависимость содержания валового марганца в почве от отношения Fe—Mn в профиле исследуемых почв. Значения отношения Fe—Mn колеблются около цифры 45.

RECHERCHES SUR LA DISTRIBUTION DES FORMES DE MANGANÈSE ET LE RAPPORT FER/MANGANÈSE SUR LE PROFIL DE CERTAINS SOLS DE GEOAGIU

(R é s u m é)

Les recherches ont porté sur 3 sols. On a analysé le contenu en manganèse échangeable, manganèse actif, manganèse mobile, manganèse total et fer total.

On a constaté la dépendance des formes accessibles du manganèse par rapport aux conditions de pH et d'oxyréduction existantes dans le sol, quel que soit le contenu du sol en manganèse total.

En général la forme de manganèse actif extraite à l'aide de solutions extractives tamponnées au pH du sol et avec addition de réducteur présente des valeurs plus faibles ou au plus égales à celles de la forme de manganèse mobile qui est extraite avec H_2SO_4 0,5 N. Les valeurs les plus voisines de ces deux formes de manganèse se rencontrent dans les horizons à pH approchant de la valeur 6,5. L'alcalinisation et les conditions de réduction existantes dans les sols présentant des phénomènes de glaisage contribuent également à la modification du rapport entre ces deux formes de manganèse. C'est pourquoi on recommande aussi la détermination de la forme du manganèse actif, lorsqu'on étudie la distribution des formes de manganèse dans le sol, car le manganèse actif est la forme la plus rapprochée des possibilités d'assimilation des plantes.

On constate un parallélisme entre le contenu du sol en manganèse total et le rapport Fe/Mn sur le profil des sols examinés. Les valeurs du rapport Fe/Mn oscillent autour de 45.

EFECTELE UNOR STIMULATORI ASUPRA SEMINȚELOR ȘI PLANTELOR REZULTATE DIN SEMINȚELE STIMULATE

de
SANDA IANCU

Stimularea semințelor plantelor agricole a devenit o problemă foarte importantă pentru practică. Mecanismul biochimic care intervine în procesul stimulării nu este pe deplin elucidat. Această problemă a constituit mai mult timp una din temele de cercetare ale laboratorului de biochimie al Facultății de științe naturale București.

O serie de determinări în vederea stimulării semințelor, le-am efectuat pe boabe de grâu din soiul *Lutescens 62* și *Hordeiforme 432*, stimulate cu hidrogen sulfurat, cunoscut ca activator al proteazelor vegetale [1]. Tratarea cu hidrogen sulfurat s-a efectuat 1 dată, de 2 ori și de 3 ori consecutiv pe același lot de semințe: la câte 50 g semințe se adăugau câte 25 cm³ soluție hidrogen sulfurat în concentrație de 0,09 g ‰, preparată în apă de robinet, menținându-le astfel timp de 24 ore, pentru pătrunderea completă a soluției în semințe (se amesteca din când în când). Apoi alte 24—26 ore, semințele erau lăsate pe hîrtie de filtru pentru a reveni la greutatea inițială. O treime în greutate din semințe erau semănate în cîmp, celelalte două treimi fiind din nou tratate cu hidrogen sulfurat în aceleași condiții. După alte două zile se făcea a treia înmuiere pe ultima treime de semințe. Acțiunea hidrogenului sulfurat asupra metabolismului proteic s-a urmărit prin dozarea glutenului —substanța proteică de rezervă din semințe—, și a azotului amoniacal, atît la semințe imediat după tratare, cît și la semințele plantelor rezultate din semințe stimulate. În timpul germinării, substanțele proteice de rezervă din semințele de grâu sînt descompuse pînă la amoniac [2], care devine materialul primar de sinteză a proteinelor de constituție a noii plante. Dozarea glutenului s-a efectuat după metoda Giacanelli [3], a azotului amoniacal după metoda Meskova-Severin [4], ambele modificate de E. Macovschi, O. Zaharia, N. Moldoveanu [5].

Din rezultatele obținute (tabelele 1 și 2) constatăm că hidrogenul sulfurat în concentrație de 0,09 g ‰, practic nu are acțiune asupra conținutului de gluten din semințe imediat după tratare, probabil

datorită proteinazei glutenului, care nu este influențată de agenți reductori, după cum au arătat Olcott, Sapirstein și Blish [6].

Găsim diferențe în cantitatea de azot amoniacal, acesta fiind mai crescut la semințe după 2 înmuieri succesive și ceva mai puțin după o singură înmuiere în hidrogen sulfurat.

La semințele obținute din recolta plantelor stimulate înainte de nsămânțare, în toate cele trei cazuri menționate mai sus, se constată o mică creștere a cantității de gluten față de martori, în timp ce cantitatea de azot amoniacal practic rămâne neschimbată. Diferențe vizibile la ambele probe se pot observa între semințele imediat după tratare și cele obținute din recoltă.

Tabelul nr. 1

Cantitatea de gluten și azot amoniacal din semințele de grâu de primăvară Lutescens 62

| | Numărul înmuierilor | Semințe tratate cu H ₂ S | | Semințe tratate cu apă | | Semințe netratate | |
|------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| | | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % |
| Semințe tratate în laborator | 1 | 6,89 | 5,77 | 7,17 | 3,41 | 7,18 | 2,00 |
| | 2 | 7,07 | 6,06 | 7,10 | 3,91 | | |
| | 3 | 6,98 | 4,17 | 7,26 | 3,86 | | |
| Semințe obținute din recoltă | 1 | 9,34 | 2,96 | 8,48 | 3,23 | 8,45 | 3,32 |
| | 2 | 9,56 | 2,74 | 8,26 | 3,19 | | |
| | 3 | 9,04 | 2,75 | 8,20 | 3,50 | | |

Tabelul nr. 2

Cantitatea de gluten și azot amoniacal din semințele de grâu de primăvară Hordeiforme 432

| | Numărul înmuierilor | Semințe tratate cu H ₂ S | | Semințe tratate cu apă | | Semințe netratate | |
|------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| | | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % | Cant. de gluten g % | Cant. de N amoniacal mg % |
| Semințe tratate în laborator | 1 | 7,01 | 5,94 | 7,39 | 3,73 | 7,08 | 3,50 |
| | 2 | 6,96 | 6,36 | 7,53 | 3,95 | | |
| | 3 | 7,12 | 6,31 | 7,60 | 3,99 | | |
| Semințe obținute din recoltă | 1 | 10,04 | 2,66 | 9,61 | 4,16 | 9,60 | 4,45 |
| | 2 | 10,05 | 2,41 | 9,38 | 4,16 | | |
| | 3 | 10,11 | 2,50 | 9,68 | 4,16 | | |

O altă serie de determinări le-am efectuat pe trei soiuri de grâu, Albidum 43 și Lutescens 62 — soiuri de primăvară — și Cenad 117 — soi de toamnă —, tratate cu soluții de glucoză, respectiv de amestec de glucoză

și maltoză [7]. Se cunoaște din literatură că semințele introduse în soluții de stimulatori, le cedează acestora anumite cantități de substanțe reducătoare — substanțe necesare rezistenței plantelor la ger și secetă. Era interesant de urmărit exosmoza substanțelor reducătoare din semințele introduse în apă bidistilată, și pe de altă parte acțiunea unor substanțe reducătoare ca glucoză, maltoză, asupra acestei exosmoze. În acest scop 5 g semințe în prealabil spălate cu apă bidistilată și uscate, erau introduse în 15 cm³ apă bidistilată, timp de 1 și 2 ore, după care dozam, prin metoda Hagedorn-Jensen [8], cantitatea de substanțe reducătoare difuzate în apă bidistilată. Inițial am efectuat determinări menținând semințele în apă bidistilată, intervale diferite între 1 și 48 ore, dar cedarea substanțelor reducătoare mediului exterior se produce masiv în primele 2 ore. Exosmoza cea mai intensă a fost după prima cît și după a doua oră, se produce la soiul de toamnă Cenad 117, față de celelalte două soiuri de grâu de primăvară. Comparînd cele 2 soiuri de primăvară, se observă că la Albidum 43 față de Lutescens 62, exosmoza este mai accentuată după prima oră, în timp ce ea crește mult după a doua oră la Lutescens 62 (tabelul 3).

Tabelul nr. 3

**Exosmoza substanțelor reducătoare din semințele de grâu
în apă bidistilată**

| Timpul în ore | Cantitatea de substanțe reducătoare cedate de 33,33 g grâu, exprimată în miligrame glucoză % | | |
|---------------|--|--------------|-----------|
| | Albidum 43 | Lutescens 62 | Cenad 117 |
| 1 | 15 | 5 | 19 |
| 2 | 22 | 27 | 32 |

Mersul procesului exosmozei substanțelor reducătoare în prezența glucozei, l-am urmărit utilizînd soluții de glucoză de concentrații între 6 și 59 mg %, concentrații aproximativ echivalente cu acelea ale substanțelor reducătoare ce ies din semințe în interval de 2 ore.

Urmărind datele experimentale (tabelul nr. 4) putem trage concluzia că exosmoza substanțelor reducătoare din semințele celor 3 soiuri cercetate este parțial blocată, mai ales referindu-ne față de exosmoza produsă în apă bidistilată, și anume este mai puternic blocată la soiul Albidum 43 după a doua oră, mai puțin însemnată la Lutescens 62, în timp ce la Cenad 117, exosmoza scade cu creșterea concentrației de glucoză, producîndu-se, la concentrații mari de glucoză de 52 mg %, chiar pătrunderea acesteia în semințe.

Presupunînd în unele cazuri existența exosmozei maltozei asupra căreia diferitele concentrații de glucoză nu au nici o acțiune, am utilizat și soluții de amestec de glucoză și maltoză în concentrație de 10 mg % glucoză și 20 mg % maltoză. În acest caz se produce endosmoza substanțelor reducătoare mai accentuată după prima oră.

Creșterea temperaturii la care se fac determinările de la 22°C la 27°C, activează procesul endosmozei substanțelor reducătoare (tabelul nr. 5).

În concluzie, mersul exosmozei substanțelor reducătoare din semințe în soluții de stimulatori poate fi modificat prin adăugarea anumitor cantități de acest fel de substanțe. Procesul de exosmoză și endosmoză prezintă interes și în privința relațiilor dintre semințe și mediu, variind în funcție de natura stimulatorului, de soiul plantei, de temperatura la care se fac determinările.

Tabelul nr. 4

Exosmoza substanțelor reducătoare din semințele de grâu în soluții de glucoză de diferite concentrații

| Timpul în ore | Cantitatea de substanțe reducătoare cedată de 33,33 g grâu, exprimată în mg glucoză % | | | | | | | | |
|---------------|---|---------|---------|--|---------|---------|---|---------|---------|
| | Albidum 43 în soluții de glucoză de concentrație : | | | Lutescens 62 în soluții de glucoză de concentrație : | | | Cenad 117 în soluții de glucoză de concentrație : | | |
| | 24 mg % | 38 mg % | 49 mg % | 23 mg % | 32 mg % | 52 mg % | 22 mg % | 32 mg % | 52 mg % |
| 1 | 1 | 20 | 3 | 6 | 11 | 4 | 1 | 6 | 4 |
| 2 | 4 | 1 | 1 | 10 | 15 | 10 | 7 | 1 | 11 |

Tabelul nr. 5

Endosmoza substanțelor reducătoare în semințele de grâu, în soluție de amestec de glucoză (10 mg %) și maltoză (20 mg %)

| Timpul în ore | Cantit. de subst. reducăt. pătrunsă în 33,33 g grâu, exprim. în mg glucoză % | | | | | |
|---------------|--|--------------|-----------|--------------------------------|--------------|-----------|
| | La temperatura camerei de 22°C | | | La temperatura camerei de 27°C | | |
| | Albidum 43 | Lutescens 62 | Cenad 117 | Albidum 43 | Lutescens 62 | Cenad 117 |
| 1 | 18 | 13 | 27 | 20 | 20 | 9 |
| 2 | 0 | 11 | 5 | 8 | 22 | 22 |

Skolnik [9], Bîlteanu [10], și alții au demonstrat influența pozitivă a unor microelemente asupra creșterii plantelor. Introducerea unor microelemente prin metoda capilară în tomate și ardei a constituit o altă serie de determinări. Soluții de sulfat de mangan în concentrație de 0,01 ‰ și 0,05 ‰ erau introduse prin metoda capilară în tomate soiul Prichard, obținându-se o grăbire a apariției și coacerii fructelor precum și sporirea numărului acestora. În urma introducerii manganului în corpul plantei, frunzele rețineau cea mai mare cantitate de mangan, dozare făcută prin metoda G. B e r t r a n d [11].

În plante din soiul de tomate Tîrgu-Frumos linia 71 am introdus prin metoda capilară timp de 15 zile soluții de sulfat de mangan de concentrații : 0,01 ‰ ; 0,03 ‰ și 0,05 ‰, în diferite perioade de vegetație : 1. înainte de înflorire, 2. după înflorire, 3. după apariția fructelor. Concentrația de

sulfat de mangan de 0,01 ‰, introdusă în perioada înfloririi a influențat pozitiv mărimea fructelor, totodată acestea erau dispuse în ciorchine.

Semințe de tomate soiul Rutgers au fost tratate cu soluții de sulfat de mangan de concentrații 3 ‰; 0,5 ‰ și 0,1 ‰ preparate în apă de robinet. La plantele rezultate din aceste semințe am urmărit azotul total și proteic prin metoda Parnas [12], după 1 și 2 luni dela însămânțare. La plantele rezultate din semințele tratate cu sulfat de mangan 3 ‰ se obține o creștere a azotului total, în timp ce la concentrația de 0,1 ‰ se produce o scădere apreciabilă față de martorul netratat, pe când față de plantele ale căror semințe au fost ținute în apă de robinet, creșterea respectiv scăderea azotului total este mai mică. Se produce în schimb o creștere a azotului proteic în raport cu martorii netratați. După 2 luni de la însămânțare se produce scăderea azotului total la toate concentrațiile. Cercetătorii japonezi Tasuji și Yoshida [13] bănuiesc că scăderea conținutului de azot total ar putea fi consecința scăderii absorbției azotului din sol, după tratarea semințelor cu săruri de mangan. Se constată deosemena o creștere a zaharurilor reducătoare cât și a vitaminei C în frunze.

Rezultate asemănătoare au fost obținute pe ardei soiul Capsicum annum.

Tratând semințe de tomate soiul Tîrgu-Frumos linia 71 cu soluție de acid boric de concentrație 0,1 ‰, se obține o scădere a substanțelor reducătoare în frunzele plantelor obținute din aceste semințe.

Problemele de mai sus au fost efectuate la propunerea tov. acad. E. Macovschi.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. S. Schönfeld Iancu, „Anal. Univ. C. I. Parhon București”, ser. Șt. Nat., **21**, 117–123 [1959].
2. N. Zamfirescu, *Fitotehnia*, Ed. agrosilv. de stat, 1956, p. 171–176; 251–258; 293–295.
3. E. Giacanelli, „Ann. Chim. Applicata”, **31**, 25 [1941].
4. N. Meskova, S. Severin, *Praktikum po biohimii životnih*, Moscova, 1950, p. 165.
5. E. Macovschi, O. Zaharia, N. Moldoveanu, „Bul. Șt. Acad. R.P.R.”, **7**, nr. 2, 199 [1955].
6. A. Anderson, *Enzymes and their role in wheat technology*, New York, Ed. Interscience Publishers, 1946, 251–258.
7. S. Schönfeld Iancu, „Anal. Univ. C. I. Parhon București”, Ser. Șt. Nat. **19**, 113–117 [1958].
8. J. Loiseleur, *Techniques de laboratoire*, 1947, p. 598–602.
9. M. Skolnik, *Znacenie mikroelementov v žizni rastenii i v semledelie*, Izdat. Akad. Nauk. SSSR, Moscova, 1950.
10. C. B. Bîlteanu, „Anal. Rom. Sov.”, seria Agric. Zoot., **2**, 17 [1958].
11. G. Bertrand, „Bull. Soc. Chim.”, **9** (4), 361 [1911].
12. A. N. Belozerskii, N. I. Proskuriakov, *Practiceskoe rukovodstvo po biohimii rastenii*, Moscova, 1951, p. 106.
13. J. Tasuji, K. Yoshida, „C.A.”, **52**, nr. 2, 1380 [1958].

ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НА СЕМЕНА И РАСТЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СТИМУЛИРОВАННЫХ СЕМЯН

(Резюме)

Проведенные опыты по стимуляции на пшенице, помидоре и перце показали, что как эксосмос, так и эндосмос стимуляторов или других веществ меняются в зависимости от природы стимулятора, сорта растения и температуры при которой осуществляются определения.

При обработке семян сероводородом повышается аммиачный азот у семян сразу же после обработки, в то время, как у семян, полученных из стимулируемых растений до посева, повышается количество клейковины.

В стимулирующих растворах, семена освобождают определенное количество восстановительных сахаров; этот процесс прекращается при добавлении глюкозы, а при добавлении смеси глюкозы и мальтозы имеет место эндосмос данных веществ.

У помидоров и перцев, полученных из семян, обработанных с растворами средне насыщенными сульфата марганца, наблюдается повышение общего азота, белкового азота, восстановительных сахаров и витамины С в листьях.

Бор понижает количество восстановительных веществ в листьях.

LES EFFETS DE QUELQUES SUBSTANCES STIMULANTES SUR LES SEMENCES ET SUR LES PLANTES RÉSULTANT DES SEMENCES STIMULÉES

(Résumé)

Les expériences faites sur le blé, les tomates et les piments en vue de la stimulation ont démontré que l'exosmose et l'endosmose des stimulants ou d'autres substances dépendent du stimulant, de l'espèce de la plante et de la température à laquelle on fait les expériences.

En traitant par l'hydrogène sulfuré les semences de blé on obtient, immédiatement après le traitement, l'augmentation de l'azote ammoniacal, tandis que la quantité du gluten augmente dans les semences obtenues de la récolte des plantes résultant des semences stimulées.

Les semences introduites dans des solutions de stimulants éliminent une certaine quantité de glucides réducteurs, procès pratiquement arrêté par l'addition supplémentaire de glucose, tandis qu'en mettant dans les solutions du stimulant de la glucose et de la maltose, on obtient quelquefois l'endosmose de ces substances dans les semences.

L'azote total, l'azote protéique, les glucides réducteurs et la vitamine C augmentent dans les feuilles des plantes obtenues des semences de tomates et de piments traitées par des concentrations moyennes de sulfate de manganèse.

Le bore diminue la quantité des substances réductrices dans les feuilles.

STUDIUL CORELAȚIILOR DINTRE DIFERITELE COMPONENTE ALE VINULUI ȘI STABILIREA UNOR INDICI OENOLOGICI VALABILI PENTRU APRECIEREA AUTENTICITĂȚII ACESTUIA

de

GH. GHIMICESCU, CAMELIA GHIMICESCU și S. FREUND

În condițiile actuale de dezvoltare a oenologiei românești, întocmirea unui cazier al vinurilor, în vederea cunoașterii calității și stabilirii autenticității acestora, se impune ca o necesitate de prim ordin.

Data fiind importanța acestei probleme, accentuată de socializarea viticulturii în țara noastră, ne-am propus să inițiem întocmirea cazierului vinurilor românești, în care scop am început cu vinurile de Cotnari din recoltele 1953-1961 și am continuat cu vinurile provenite din restul podgoriilor Moldovei din recoltele anilor 1957-1961.

În legătură cu această problemă, ne-am propus să studiem și corelațiile dintre diferitele componente ale vinului, în vederea stabilirii unor indici oenologici valabili pentru aprecierea autenticității acestuia.

În acest scop au fost folosite datele de laborator obținute din analiza a 1079 vinuri autentice provenite din podgoriile : Iași, Cotnari, Huși, Odobești, Nicorești, Panciu, Cotești, Ivești și Sadova-Segarcea.

Pentru obținerea acestor date, în majoritatea cazurilor au fost utilizate tehnicile propuse de unul din noi [4-6], iar în unele cazuri, tehnicile clasice cunoscute [14].

Valorile medii și abaterile lor standard, pentru diversele componente ale vinului, au fost calculate după metoda celor mai mici pătrate a lui Gauss-Laplace [citată după 12]. Construirea diagramelor utilizate pentru interpretarea indicilor oenologici considerați s-a făcut cu ajutorul ecuațiilor liniilor de regresie, probabilitatea de 90% luată în considerație fiind calculată după metoda Pearson modificată de Student și Fisher [1], [9].

Indicii oenologici propuși de noi, în urma studiului întreprins, sînt bazați pe corelațiile dintre gradul alcoolic și aciditate, gradul alcoolic și glicerol, gradul alcoolic și extractul redus, cenușă și extract redus, cenușă și alcalinitatea cenușii.

Literatura de specialitate [3], [10], [11], [13], [14], [16] indică de fapt o serie de reguli oenologice ca : suma și raportul (alcool/aciditate), raportul (alcool/extract), raportul (cenușă/alcalinitate) și raportul Roos,

pentru care se stabilesc anumite constante a căror interpretare nu are decât o valoare de orientare.

Studiul întreprins de noi se referă la următoarele corelații :

1. *Corelația dintre gradul alcoolic și aciditate* [2], [4]. Blarez [citată după 10 și 14] arată că între gradul alcoolic și aciditatea vinurilor există o corelație neliniară, după care, fiecărui grad alcoolic volumetric îi corespunde o aciditate fixă minimă, care variază în sens invers cu acesta și că suma (vol. alcool % + aciditatea fixă ‰) prezintă o valoare minimă, care crește, neliniar, o dată cu creșterea gradului alcoolic, iar raportul (vol. alcool % / aciditate fixă ‰), o valoare maximă, care crește de asemenea neliniar, o dată cu creșterea gradului alcoolic.

În calcularea diverselor reguli oenologice, bazate pe corelația dintre gradul alcoolic și aciditate, se ia în considerație doar gradul alcoolic volumetric (vol. alcool %), real sau total, iar ca aciditate, aciditatea fixă sau totală. Criteriile care stau la baza calculării acestor reguli sînt diferite, variind de la autor la autor, ceea ce dă loc și la interpretări diferite ale rezultatelor obținute.

Pentru calcularea sumei : alcool + aciditate (suma Gautier), de exemplu, sînt indicate o serie de relații. Astfel, P. J a u l m e s [10] calculează această sumă după relația de mai jos, care ar corespunde sumei Gautier originale : $S = \text{vol. alcool real } \% + g \text{ acid. totală } \text{‰}$; G. P e l l e r i n [13] calculează această sumă după relația : $S = \text{vol. alcool total } \% + g \text{ aciditate fixă } \text{‰}$; A. K l i n g [11] și J. H. F a b r e [3] calculează această sumă după relația : $S = \text{vol. alcool total } \% + g \text{ aciditate fixă } \text{‰} + \frac{1}{10} g \text{ aciditate volatilă } \text{‰}$; A. V i l l i e r s, E. C o l l i n și M. F a j o l l e [16] indică pentru calcularea acestei sume relația : $S = \text{vol. alcool real } \% + (g \text{ aciditate fixă } + 1)$; Blarez [citată după 10 și 14] indică pentru calcularea acestei sume relația : $S = \text{vol. alcool real } \% + g \text{ aciditate fixă } \text{‰}$.

În toate cazurile de mai sus, din totalul sumei calculate se scade : alcoolul provenit dintr-o alcoolizare sau adăugare frauduloasă de zahăr ; acidul tartric liber care depășește 0,5 g pentru vinurile roșii și 1 g pentru vinurile albe ; cîte 0,20 g pentru fiecare gram de sulfat de potasiu care depășește 2 grame ; valoarea sulfurică a acizilor străini adăugați vinului.

Faptul acesta ne-a determinat să studiem această corelație în toate cazurile posibile, luînd în considerație atît gradul alcoolic volumetric (vol. alcool ‰), real și total, cît și gradul alcoolic ponderal (g alcool ‰), real și total, iar ca aciditate, atît aciditatea fixă, cît și aciditatea totală.

Valorile medii ale acidităților, cît și abaterile lor standard au fost calculate pe grade de alcool, după metoda celor mai mici pătrate a lui Gauss-Laplace [citată după 12]. Cu ajutorul acestor valori s-au construit diagramele de variație a acidității, în funcție de alcool, din analiza cărora se constată următoarele :

1. Între gradul alcoolic volumetric (vol. alcool ‰), real sau total, și aciditate, fixă sau totală, nu ar exista vreo corelație nici în ceea ce privește valoarea medie a acidității, nici în ceea ce privește abaterile standard ale acesteia, considerate pe grade alcoolice. Între gradul alcoolic volumetric (vol. alcool ‰), real și total, și suma (vol. alcool % + g aciditate fixă ‰) există însă o corelație, dar neliniară ; aceeași corelație se observă și între

gradul alcoolic volumetric (vol.alcool ‰), real sau total, și raportul (vol. alcool ‰, real sau total/g aciditate fixă sau totală).

2. Între gradul alcoolic ponderal real (g alcool real ‰) și aciditatea fixă se constată o corelație neliniară sau aproape liniară și constantă, atât în ceea ce privește valoarea medie a acidității, cât și în ceea ce privește abaterile standard ale acestora, considerate pe grade alcoolice. Între gradul alcoolic ponderal real (g alcool real ‰) și suma (g alcool real ‰ + g aciditate fixă ‰₀₀) se constată o corelație liniară constantă și valabilă pentru toate vinurile studiate; aceeași corelație se observă și între gradul alcoolic ponderal real (g alcool real ‰) și raportul (g alcool real ‰/g aciditate fixă ‰₀₀).

3. Între gradul alcoolic ponderal real (g alcool real ‰) și aciditatea totală se constată, în unele cazuri, o corelație neliniară. O corelație neliniară se constată și între gradul alcoolic ponderal (g alcool real ‰) și suma (g alcool real ‰ + g aciditate totală ‰₀₀), precum și între gradul alcoolic ponderal real (g alcool real ‰) și raportul (g alcool real ‰/g aciditate totală ‰₀₀).

4. Între gradul alcoolic ponderal total (g alcool total ‰) și aciditate, fixă sau totală, în cazul vinurilor dulci, nu se observă nici o corelație, atât în ceea ce privește valoarea medie a acidității, cât și cea a abaterilor standard, considerate pe grade alcoolice. O corelație neliniară se manifestă între gradul alcoolic ponderal total (g alcool total ‰) și suma (g alcool total ‰ + g aciditate fixă ‰₀₀), respectiv (g alcool total ‰ + g aciditate totală ‰₀₀), precum și între gradul alcoolic ponderal total (g alcool total ‰) și raportul (g alcool total ‰/g aciditate fixă ‰₀₀), respectiv (g alcool total ‰/g aciditate totală ‰₀₀).

5. Faptul că între gradul alcoolic volumetric (vol. alcool ‰) și aciditatea exprimată în g H₂SO₄ ‰₀₀ nu s-a constatat nici o corelație și că între gradul alcoolic volumetric (vol. alcool ‰) și suma (alcool + aciditate), respectiv raportul (alcool/aciditate) s-a constatat doar o corelație neliniară, în timp ce între gradul alcoolic ponderal (g alcool ‰) și aciditate s-a constatat o corelație neliniară, iar între gradul alcoolic ponderal (g alcool real ‰) și suma (alcool + aciditate), respectiv raportul (alcool/aciditate) s-a constatat o perfectă corelație liniară, se explică în felul următor:

Se știe că o medie este cu atât mai semnificativă, cu cât rezultă din mai multe probe (vinuri). Atunci când se grupează vinurile pe grade alcoolice, din ml în ml de alcool, se cuprinde un număr mai mic de vinuri în fiecare grupă, decât atunci când această grupare se face din g în g alcool, aceasta datorită faptului că intervalul de 1° alcool (grame) este mai mare și deci mai atotcuprinzător decât intervalul de 1° alcool (volum). De exemplu: intervalului 9-10° (grame) îi corespunde intervalul 11,30°—12,60° (volum), ceea ce înseamnă că intervalul de 1° alcool (grame) reprezintă intervalul a 1,30° alcool (volum), când deci va cuprinde un număr mai mare de vinuri; iar intervalului de 11—12° (volum) îi corespunde intervalul de 8,70—9,50° (grame), ceea ce înseamnă că intervalul de 1° alcool (volum) reprezintă intervalul de 0,80° alcool (grame), când deci va cuprinde un număr mai mic de vinuri.

Fluctuațiile de „eșantionaj” pot face deci ca în unele grupe de vinuri, obținute prin gruparea acestora din ml în ml alcool, să se încadreze un număr mai mic de vinuri, a căror variații a acidităților fixe a influențat mai mult valoarea medie a grupei respective, făcând ca corelația dintre alcool și aciditate să nu fie aparentă. În cazul însă în care gruparea vinurilor a fost făcută din gram în gram de alcool, grupele respective cuprinzând un număr mai mare de vinuri, influența variațiilor acidității fixe se estompează și se poate pune astfel în evidență corelațiile stabilite.

Cele arătate mai sus ne-au determinat ca, în stabilirea corelației dintre gradul alcoolic și aciditate și a indicilor oenologici considerați : suma (alcool + aciditate), respectiv raportul (alcool/aciditate), să înlocuim gradul alcoolic volumetric (vol.alcool %) cu gradul alcoolic ponderal (g alcool %), când corelațiile și indicii respectivi sînt exprimați astfel cu aceeași unitate de măsură (g alcool % și g aciditate ‰).

Pe baza corelațiilor de mai sus se propun următorii indici oenologici valabili în aprecierea autenticității unui vin :

- suma (g alcool real ‰ + g aciditate fixă ‰)
- raportul (g alcool real ‰ / g aciditate fixă ‰)

Pentru interpretarea acestor indici s-au construit diagramele din fig. 1, care se folosesc în felul următor : Din dreptul gradului alcoolic

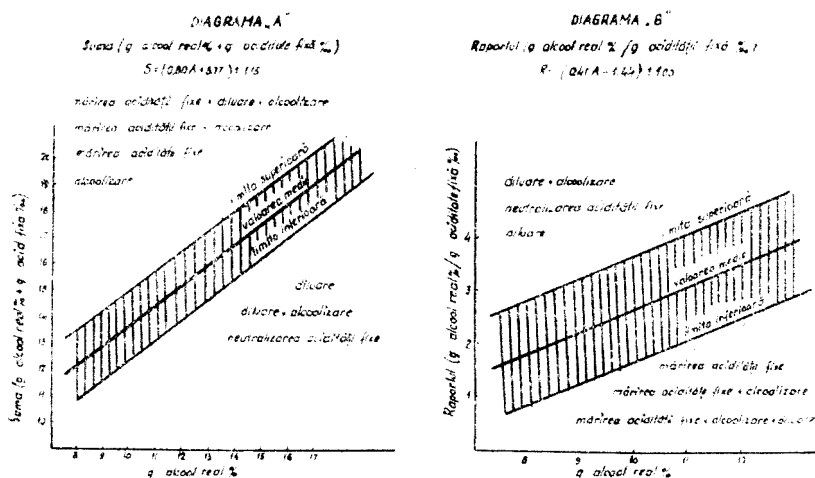


Fig. 1. Variația sumei (g alcool real ‰ + g aciditate fixă ‰) și raportului (g alcool real ‰ / g aciditate fixă ‰) valabilă pentru vinurile provenite din toate podgoriile Moldovei.

găsit la analiză (g alcool real ‰), de pe abscisă, se ridică o verticală pînă ce aceasta întîlnește orizontală dusă de pe ordonată, din dreptul cifrei care indică valoarea sumei (alcool + aciditate) sau a raportului (alcool/aciditate) și se notează acest punct de întretăiere, după poziția căruia se poate aprecia dacă avem de a face cu un vin autentic sau falsificat. Spațiul

hașurat cuprins între cele două limite (superioară și inferioară) reprezintă spațiul în care se vor situa 90% din vinurile autentice considerate. Deasupra acestui spațiu se vor situa : a) În cazul sumei (alcool + aciditate) vinurile asupra cărora s-a operat una din următoarele manipulări : alcoolizarea (punctul respectiv poate fi situat fie deasupra, fie în interiorul spațiului hașurat, după gradul de alcoolizare), mărirea acidității fixe, mărirea acidității fixe simultan cu alcoolizarea, mărirea acidității fixe simultan cu alcoolizarea și diluarea ; b) în cazul raportului (alcool/aciditate), vinurile asupra cărora s-a operat una din următoarele manipulări : diluarea, diluarea simultană cu alcoolizarea, neutralizarea acidității. Dedeșubtul acestui spațiu se vor situa : a) În cazul sumei (alcool + aciditate) vinurile asupra cărora s-a operat una din următoarele manipulări : diluarea, diluarea simultană cu alcoolizarea, neutralizarea acidității fixe ; b) în cazul raportului (alcool/aciditate), vinurile asupra cărora s-a operat una din următoarele manipulări : mărirea acidității fixe, mărirea acidității fixe simultană cu alcoolizarea, mărirea acidității fixe simultană cu alcoolizarea și diluarea.

2. *Corelația dintre gradul alcoolic și glicerina* [7], [8]. În vederea studierii corelației dintre gradul alcoolic și glicerina și dintre glicerina și raportul (glicerina/alcool), vinurile au fost repartizate în primul caz pe grade alcool ponderal, iar în cel de al doilea caz pe grame glicerina $\%_{100}$. Cercetările noastre au arătat că :

— Între glicerina și gradul alcoolic real al vinurilor există o corelație liniară, cantitatea de glicerina crescând o dată cu creșterea gradului alcoolic.

— Pentru un același grad alcoolic cantitatea de glicerina a vinurilor dulci este mai mare decât cea a vinurilor seci. Pe măsură ce crește gradul alcoolic, această diferență scade pînă la un conținut de 13,5 g alcool real %, cînd practic se anulează. Faptul acesta se poate explica prin aceea că vinurile provenite din struguri maturizați ar conține cantități mai mici sau mai mari de *Botrytis cinerae* care ar cataliza formarea glicerinei producînd un decalaj între glicerina și alcoolul format, în favoarea primului. Pe măsura creșterii gradului alcoolic acțiunea catalitică a acestuia scade, pentru ca la un conținut de peste 13,5 g alcool % catalizatorul să fie practic complet otrăvit.

— Pentru o aceeași cantitate de glicerina formată corespunde un grad alcoolic mai mic, în cazul vinurilor dulci decât în acela al vinurilor seci, datorită, așa cum s-a arătat mai sus, decalajului produs în formarea glicerinei și alcoolului, în favoarea primului, ca urmare a acțiunii catalitice a mucegaiului nobil *Botrytis cinerae* conținut de strugurii maturizați.

— Între glicerina și raportul (glicerina/alcool) există de asemenea o corelație liniară, valoarea raportului (glicerina/alcool) crescînd o dată cu creșterea glicerinei.

Pe baza corelațiilor de mai sus se propune ca indice oenologic raportul $\frac{\text{g glicerina } \%_{100} \times 10}{\text{g alcool real } \%_{10}}$, pentru interpretarea căruia s-a construit diagrama B pînă fig. 2 de mai jos, cu ajutorul căreia se poate pune în evi-

dență: alcoolizarea, alcoolizarea simultană cu diluarea și alcoolizarea simultană cu glicerizarea, când punctul dat de verticala ridicată din dreptul cantității de glicerină găsită la analiză, de pe abscisă, care se întretaie cu orizontala dusă din dreptul valorii raportului (glicerină/alcool) calculată, de pe ordonată, se situează dedesubtul spațiului hașurat al diagramei.

În interiorul spațiului hașurat al diagramei se vor situa vinurile autentice în proporție de cel puțin 90%.

3. *Corelația dintre cenușă și alcalinitatea cenușii* [7], [8]. În vederea studierii corelației dintre cenușă și alcalinitate, cenușă și raportul (cenușă/alcalinitate) și cenușă și suma (cenușă + alcalinitate), vinurile au fost repartizate pe grame cenușă ‰, constatându-se următoarele:

— Între cenușă și alcalinitatea cenușii, cât și între cenușă și suma (cenușă + alcalinitatea cenușii) există o corelație liniară.

— Raportul (cenușă/alcalinitate) nu variază cu cenușa, prezentând o valoare medie aproape constantă, dar diferită de la o podgorie la alta.

Cercetările noastre au arătat că raportul (cenușă/alcalinitatea cenușii) nu prezintă nici o importanță ca test pentru depistarea neutralizării acidității unui vin, deoarece, în astfel de cazuri, crește în aceeași măsură atât cenușa, cât și alcalinitatea cenușii, valoarea raportului (cenușă/alcalinitate), rămânând aproape constantă. În baza celor stabilite mai sus, singurul test valabil pentru depistarea neutralizării unui vin îl constituie

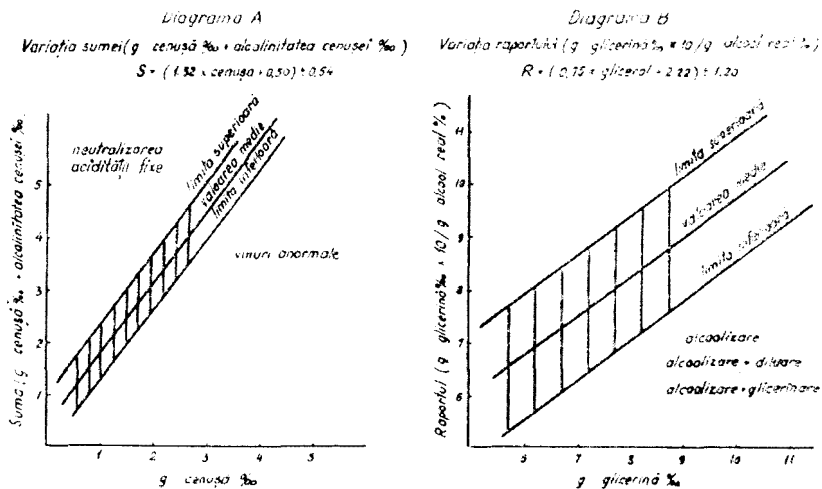


Fig. 2. Variația sumei (g cenușă ‰ + alcalinitatea cenușei ‰) și raportului (g glicerină ‰ × 10 / g alcool real ‰) pentru vinurile provenite din podgoriile Moldovei.

suma (cenușă + alcalinitatea cenușii) pentru interpretarea căruia s-a construit diagrama A din fig. 2, care se folosește în felul următor: Din dreptul cifrei care arată cantitatea de cenușă găsită la analiză, de pe abscisă, se ridică o verticală și se notează punctul de intersecție a

acestei verticale cu orizontala dusă de pe ordonată, din dreptul cifrei care indică valoarea sumei (cenușă + alcalinitatea cenușii). După poziția acestuia se poate aprecia dacă avem de a face cu un vin autentic sau falsificat. Spațiul hașurat cuprins între cele două limite (superioară și inferioară) reprezintă spațiul în care se vor situa 90 % din vinurile autentice considerate. Deasupra acestui spațiu se vor situa vinurile a căror aciditate a fost neutralizată, iar dedesubtul acestui spațiu, vinurile autentice, dar anormale (vinurile recoltate în anii ploioși).

4. *Corelația dintre gradul alcoolic și extract* [2], [7]. În vederea studierii corelației dintre gradul alcoolic total și extractul redus și dintre gradul alcoolic total și raportul (alcool/extract redus), vinurile au fost repartizate pe grade de alcool și pe categorii de vinuri (albe și roșii). Cercetările noastre au arătat că :

— Valoarea medie a extractului redus crește atât în cazul vinurilor albe, cât și în cazul vinurilor roșii, o dată cu creșterea gradului alcoolic ; abaterile ei standard însă sînt foarte mari, în cadrul unui aceluiași grad alcoolic întîlnindu-se valori foarte variate pentru extractul redus, valori ce pot fi întîlnite și în cadrul oricărui alt grad alcoolic.

— Raportul (alcool/extract) variază în limite restrînse atât în cadrul aceluiași grad alcoolic, cât și de la grad la grad. Valoarea sa medie, pentru intervalul de alcool ce ne interesează (8—15°) este aproape constantă : 4,30 pentru cazul vinurilor albe și 3,60 pentru cazul vinurilor roșii ; limita superioară de variație a acestui raport nu depășește cifra „5,50” pentru cazul vinurilor albe și „4,50” pentru cazul vinurilor roșii.

Valori superioare cifrelor de mai sus indică o alcoolizare a vinului respectiv.

5. *Corelația dintre gradul alcoolic și raportul Roos* :

$$\left(\frac{\text{alcool } \text{‰} + \text{aciditate } \text{‰}}{\frac{\text{alcool total } \text{‰}}{\text{extract redus } \text{‰}}} \right)$$
. Deoarece în calcularea raportului Roos intră

suma (alcool + aciditate), a cărei valoare diferă de la autor la autor, după cum se ia în considerație gradul alcoolic volumetric sau ponderal și aciditatea fixă sau totală, valoarea acestui indice va varia și ea de la caz la caz.

Deoarece s-a arătat mai sus, la studiul corelației dintre gradul alcoolic și aciditate, că singura corelație dintre gradul alcoolic și suma (alcool + aciditate) ce poate fi luată în considerație este cea dintre gradul alcoolic ponderal real și suma (g alcool real % + aciditatea fixă ‰), vom considera drept sumă (alcool + aciditate) care intră în calculul acestui indice suma (g alcool real % + aciditatea fixă ‰). Indicele Roos considerat, modificat în ceea ce privește suma (alcool + aciditate), așa cum s-a arătat mai sus, este dat deci de relația :

$$\frac{\text{g alcool real } \text{‰} + \text{aciditatea fixă } \text{‰}}{\frac{\text{g alcool total } \text{‰}}{\text{g extract redus } \text{‰}}}$$

În vederea studierii corelației dintre gradul alcoolic și raportul Roos modificat s-au calculat valorile medii și abaterile lor standard pe grade de alcool real ponderal și s-a constatat că acest raport variază în limite restrânse de la o podgorie la alta, nedepășind limitele: 2,00—4,50 pentru vinurile albe și 2,70—5,00 pentru vinurile roșii. Valori sub limitele infericare stabilite mai sus indică o diluare a vinului respectiv, iar valori mai mari decât limitele superioare stabilite indică o mărire a acidității fixe.

6. *Corelația dintre extract și cenușă* [8]. Pentru studierea acestei corelații s-au calculat valorile medii și abaterile lor standard atât pentru cenușă, cât și pentru extractul redus, raportându-se fie cenușa la extract, fie extractul la cenușă și s-au constatat următoarele:

— Deși între valoarea medie a cenușii și extractul redus s-ar părea că există o corelație neliniară, între valorile individuale ale cenușii vinurilor și extractul redus nu există nici o corelație, la cantități diferite de extract redus putându-se găsi aceleași valori pentru cenușă.

— Tot astfel, între valoarea medie a extractului redus și cenușă există o corelație neliniară, fără însă să se poată vorbi de o corelație între valorile individuale ale extractului vinurilor și cenușă, la cantități diferite de cenușă putându-se găsi aceleași valori pentru extractul redus. În general, cenușa vinurilor se găsește în proporție de 6—8% din valoarea extractului redus.

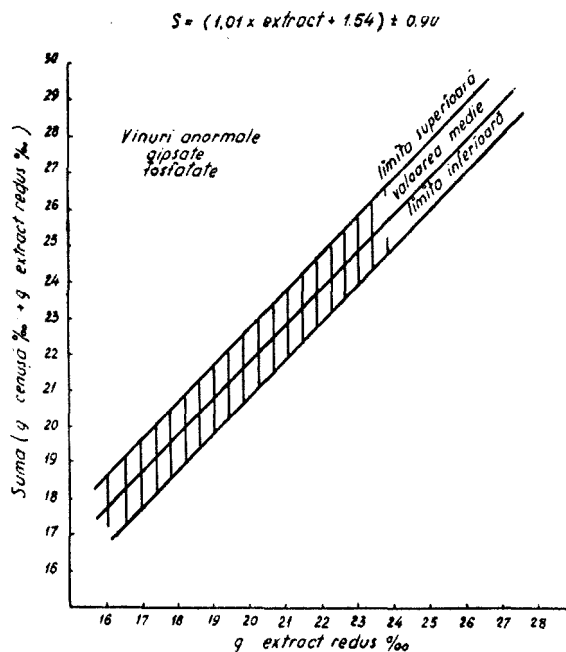


Fig. 3. Variația sumei (g cenușă $\frac{0}{100}$ + g extract redus $\frac{0}{100}$) pentru vinurile provenite din podgoriile Moldovei.

S-a studiat apoi corelația dintre cenușă și raportul (cenușă/extract redus) și extract și suma (cenușă + extract redus) și s-a constatat că:

— Între cenușă și raportul (cenușă/extract) există o corelație în sensul că valoarea medie a acestui raport crește o dată cu creșterea cenușii.

— Între extractul redus și suma (g cenușă $\frac{0}{100}$ + extract redus $\frac{0}{100}$) există o corelație liniară după care valoarea acestei sume crește o dată cu creșterea extractului.

Cercetările noastre au arătat însă că raportul (cenușă/extract) nu prezintă nici un interes din punctul de vedere al depistării vreunei manipulari

ce s-ar putea opera asupra vinurilor; în schimb, suma (cenușă + extract) prezintă un interes deosebit în ceea ce privește depistarea vinurilor anormale (obținute în ani ploioși) și a vinurilor fosfatate și sulfatate. Interpretarea acestui indice se face cu ajutorul diagramei din fig. 3, care se folosește în felul următor: se ridică o verticală de pe abscisă, din dreptul cifrei care indică cantitatea de extract redus stabilită la analiză, iar de pe ordonată se duce o orizontală din dreptul cifrei care arată valoarea (cenușă + extract redus) calculată și se notează punctul de întretaiere a acestor drepte. Dacă acest punct se situează în interiorul spațiului hașurat respectiv, înseamnă că avem de a face cu un vin autentic normal; dacă acest punct se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei, înseamnă că avem de a face cu un vin autentic, dar anormal (obținut în anii ploioși) sau cu un vin ghipsat sau fosfatat, diferențierea situațiilor de mai sus făcându-se prin coroborarea acestora cu alți indici oenologici.

Institutul de medicină Iași

BIBLIOGRAFIE

1. Byzov, *Reprezentări grafice* (traducere din limba rusă). Editura tehnică, București, 1955.
2. V. Cotea și colab., Rev. „Lucrările științifice ale Institutului agronomic Iași”, în curs de apariție.
3. J. H. Fabre, *Analyse des vins et interprétations des résultats analytiques*, **11**, 131.
4. Gh. Ghimicescu, „Ann. scient. de l'Univ. de Jassy”, 1933, **XXI**, 390; 303, 326, 343; 1937, **XXIII**, 187; 1963, 251.
5. Gh. Ghimicescu, „Mikrochemie”, 1937, 208.
6. Gh. Ghimicescu, C. Ghimicescu și E. Dumbravă, „Studii și cerc. chim.”, București, 1963.
7. Gh. Ghimicescu, C. Ghimicescu și S. Freund, „Analele Univ. «Al. I. Cuza» Iași”, în curs de apariție.
8. C. Ghimicescu, „Analele Univ. «Al. I. Cuza» Iași”, în curs de apariție.
9. Gh. Ghimicescu, S. Freund și V. Cotea, „Analele Univ. «Al. I. Cuza» Iași”, în curs de apariție.
10. P. Jaulmes, *Analyse des vins*, 1951, 494.
11. A. Kling, „Méthodes actuelles d'expertises”, 1928, III, 170.
12. Morice, Reboul, Tisserand, *Calculs mathématiques en biologie et en médecine*, Ed. Masson, Paris, 1947, 78.
13. G. Pellerin, *Guide pratique de l'expert chimiste*, Paris, 1928.
14. Ribereau-Gayon et E. Peynaud, *Analyse et contrôle des vins*, 1951.
15. Standarde de stat: STAS 6243-60, 6179-60, 6242-60.
16. A. Villiers, E. Collin et M. Tojolle, *Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires*, 1911, I, 241.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ВИНА И УСТАНОВЛЕНИЕ ЭНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЕГО ПОДЛИННОСТИ

(Р е з ю м е)

Изучение взаимоотношения между различными компонентами вина, ввиду установления энологических показателей, действительных для оценки его подлинности, показывает, что:

— Между действительным весовым спиртовым градусом (г. действительный спирт %) и постоянной кислотностью имеется взаимоотношение, хотя и нелинейное, но постоянное, по которому постоянная кислотность снижается с повышением спиртового градуса, а между действительным весовым спиртовым градусом и суммой: г. действительный спирт % + постоянная кислотность, соответственно отношение: г. действительный спирт % / постоянная кислотность, имеется на этот раз линейное взаимоотношение, по которому как сумма (спирт + кислотность), так и отношение (спирт/кислотность) повышаются пропорционально с повышением спиртового градуса.

— Между тотальным весовым спиртовым градусом (г. тотальный спирт %) и сокращённым экстрактом ‰ имеется взаимоотношение, по которому среднее значение сокращённого экстракта повышается с повышением спиртового градуса; его стандартные отклонения представляют всё же весьма большие изменения из-за которых, в рамках того же спиртового градуса, встречаются весьма разнообразные для сокращённого экстракта значения, которые могут встречаться и в рамках любого спиртового градуса. Значение отношения: г. тотальный спирт ‰ / г. сокращённый экстракт ‰ изменяется в пределах весьма ограниченных как в рамках того же самого спиртового градуса, так и от градуса до градуса, представляя высший предел (5,50 для красных винов и 4,50 для белых), который не превышает.

— Между действительным весовым спиртовым градусом (г. действительный спирт %) и глицерином имеется линейное взаимоотношение по которому глицерин повышается с повышением спиртового градуса; имеется также линейное взаимоотношение между глицерином и отношением: г. глицерин ‰ × 10 / г. действительный спирт, значение этого отношения повышаясь с повышением глицерина.

— Между сокращённым экстрактом и золой не существует собственно взаимоотношения; взамен, между золой и отношением: зола / сокращённый экстракт как и между сокращённым экстрактом и суммой: экстракт + зола имеется линейное взаимоотношение, в том смысле, что отношение (зола / экстракт) повышается с повышением золы, а сумма (экстракт + зола) также повышается с повышением экстракта.

— Между золой и щелочностью золы, как и между золой и суммой: зола + щелочность золы, имеется линейное взаимоотношение по которому как щелочность золы, так и сумма (зола + щелочность золы) повышаются с повышением золы; что касается отношения: зола / щелочность золы, оно не изменяется с золой, его среднее значение будучи почти постоянным.

На основании установленных взаимоотношений были предложены следующие энологические показатели, ввиду установления подлинности вина:

— сумма: г. действительный спирт % + постоянная кислотность ‰,

— отношение: г. действительный спирт % / постоянная кислотность ‰,

— отношение: г. тотальный спирт ‰ / сокращённый экстракт ‰,

— отношение: г. глицерин ‰ × 10 / г. действительный спирт %.

— отношение: $\frac{\text{г. действительный спирт \%} + \text{постоянная кислотность } \text{‰}}{\text{г. тотальный спирт } \text{‰}}$

$\frac{\text{г. сокращённый экстракт } \text{‰}}{\text{г. тотальный спирт } \text{‰}}$

— сумма: г. зола ‰ + щелочность золы ‰,

— сумма: г. сокращённый экстракт ‰ + г. зола ‰.

Интерпретация этих показателей производится с помощью диаграмм, построенных на основе уравнений линий регрессии или, в некоторых случаях, с помощью пределов изменения. С помощью этих диаграмм можно определить с вероятностью 90%, если вино подлинное (нормальное или аномальное) или если было подвержено какому-

нибудь манипулированию, как: разбавление, спиртование, глицеринование, нейтрализация постоянной кислотности, увеличение постоянной кислотности, одновременное с разбавлением спиртование, одновременное с разбавлением спиртование и увеличение постоянной кислотности, одновременное с глицеринованием спиртование или одновременное с увеличением постоянной кислотности спиртование.

ETUDE DES CORRÉLATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DU VIN ET FIXATION D'INDICES OENOLOGIQUES VALABLES POUR EN APPRÉCIER L'AUTHENTICITÉ

(R é s u m é)

Cette étude a établi que :

— Entre le degré alcoolique pondéral réel (g alcool réel %) et l'acidité fixe il existe une corrélation, non-linéaire il est vrai, mais constante, suivant laquelle l'acidité fixe décroît tandis que le degré alcoolique croît ; et entre le degré alcoolique pondéral réel et la somme : g alcool réel % + l'acidité fixe, ou, respectivement, le rapport : g alcool réel %/acidité fixe, il existe une corrélation, cette fois-ci linéaire, suivant laquelle la somme (alcool + acidité) ainsi que le rapport (alcool/acidité) croissent proportionnellement à l'augmentation de degré alcoolique.

Entre le degré alcoolique total pondéral (g alcool total %) et l'extrait réduit $\frac{0}{100}$ il existe une corrélation selon laquelle la valeur moyenne de l'extrait réduit croît avec le degré alcoolique ; toute fois ces écarts standard présentent de très grandes variations, telles que pour le même degré alcoolique on rencontre des valeurs très différentes pour l'extrait réduit, valeurs qui peuvent se rencontrer aussi pour tout autre degré alcoolique. La valeur du rapport : g alcool total $\frac{0}{100}$ /g extrait réduit $\frac{0}{100}$, varie entre des limites très étroites, tant pour un même degré alcoolique que si l'on passe d'un degré à un autre ; cette valeur présente une limite supérieure (5,50 pour les vins rouges et 4,50 pour les vins blancs) qui n'est pas dépassée.

Entre le degré alcoolique réel pondéral (g alcool réel %) et la glycérine il existe une corrélation linéaire selon laquelle la glycérine croît avec le degré alcoolique ; il existe de même une corrélation linéaire entre la glycérine et le rapport : g glycérine $\frac{0}{100} \times 10$ /g alcool réel, la valeur de ce rapport croissant avec la glycérine.

— Entre l'extrait réduit et la cendre, il n'existe pas de corrélation proprement dite ; en échange, entre la cendre et le rapport : cendre/extrait réduit, ainsi qu'entre l'extrait réduit et la somme : extrait + cendre il existe une corrélation linéaire, en ce sens que le rapport (cendre/extrait) croît parallèlement à la cendre, et que la somme (extrait + cendre) croît de même avec l'extrait.

— Entre la cendre et l'alcalinité de celle-ci, ainsi qu'entre la cendre et la somme : cendre + alcalinité de la cendre, il existe une corrélation linéaire aux termes de laquelle l'alcalinité de la cendre ainsi que la somme (cendre + alcalinité de la cendre) croissent avec la cendre ; quant au rapport : cendre/alcalinité de la cendre, il ne varie pas avec la cendre, sa valeur moyenne étant à peu près constante.

A partir des corrélations établies, les auteurs proposent les indices oenologiques suivants pour la fixation de l'authenticité d'un vin :

- la somme : g alcool réel % + l'acidité fixe $\frac{0}{100}$
- le rapport : g alcool réel %/l'acidité fixe $\frac{0}{100}$
- le rapport : g alcool total $\frac{0}{100}$ /extrait réduit $\frac{0}{100}$
- le rapport : g glycérine $\frac{0}{100} \times 10$ /g alcool réel %

— le rapport : g alcool réel % + l'acidité fixe $\frac{0}{100}$

$$\frac{\text{g alcool total } \frac{0}{100}}{\text{g extrait réduit } \frac{0}{100}}$$

- la somme : g cendre $\frac{0}{100}$ + alcalinité de la cendre $\frac{0}{100}$
- la somme : g extrait réduit $\frac{0}{100}$ + g cendre $\frac{0}{100}$

L'interprétation de ces indices s'effectue à l'aide de diagrammes construits sur la base des équations des lignes de régression ou, dans certains cas, à l'aide des limites de variation. Grâce à ces diagrammes on peut préciser, avec une probabilité de 90%, si un vin est authentique (normal ou anormal) ou s'il a été soumis à une manipulation quelconque telle que dilution, alcoolisation, glycération, neutralisation de l'acidité fixe, augmentation de l'acidité fixe, alcoolisation et dilution simultanées, alcoolisation et dilution simultanées avec augmentation de l'acidité fixe, alcoolisation et glycération simultanées ou alcoolisation et augmentation de l'acidité fixe simultanées.

ÎNTERPRETAREA ȘI CALCULAREA GRADULUI ÎN CARE POT FI OPERATE DIVERSELE MANIPULĂRI ASUPRA UNUI VIN

de

CAMELIA GHIMICESCU, GH. GHIMICESCU și S. FREUND

În comunicarea precedentă [1] s-au studiat corelațiile dintre diferitele componente ale vinului, pe baza cărora s-au construit o serie de diagrame cu ajutorul cărora se face interpretarea indicilor oenologici considerați.

În nota de față se studiază coroborarea indicilor oenologici propuși, în interpretarea și calcularea gradului în care pot fi operate diversele manipulări asupra unui vin.

În acest scop s-a întocmit tabloul de mai jos, folosindu-se atât diagramele de variație a indicilor oenologici considerați, redată în nota I [1], cât și unele nomograme construite după regulile generale ale nomografiilor [2], a căror interpretare se face conform celor arătate într-o altă notă.

Astfel: 1. Dacă valoarea sumei (alcool + aciditate) se încadrează în interiorul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama A, fig. 1 — nota I) [1] și

a) valoarea raportului (alcool/aciditate) se situează deasupra spațiului hașurat

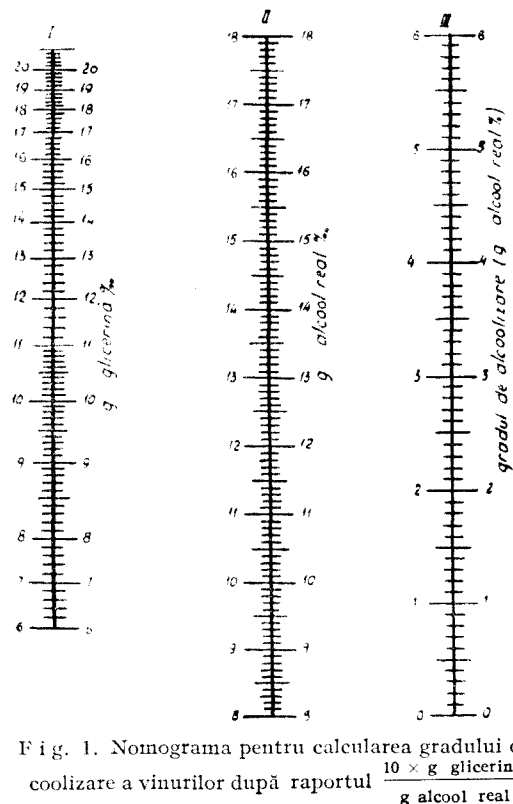


Fig. 1. Nomograma pentru calcularea gradului de alcoolizare a vinurilor după raportul $\frac{10 \times \text{g glicerina } \text{‰}}{\text{g alcool real } \text{‰}}$

al diagramei respective (diagrama *B*, fig. 1 — nota I) înseamnă că avem de a face cu o alcoolizare simultană cu neutralizarea acidității fixe, fapt ce trebuie să fie confirmat și de valoarea raportului (alcool/extract), a cărui nomogramă (nr. 3) va indica pe scara care dă gradul de alcoolizare o valoare deasupra punctului „zero”.

Calcularea gradului de alcoolizare, în acest caz, se face cu ajutorul nomogramei construite pe baza raportului (glicerină/alcool), nomograma nr. 1, iar calcularea gradului de neutralizare a acidității fixe se face cu ajutorul nomogramei nr. 2, construită pe baza sumei (cenușă + alcalinitatea cenușii);

b) valoarea raportului (alcool/aciditate) se încadrează în interiorul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama *B*, fig. 1 — nota I), înseamnă că putem avea de a face cu:

— un vin autentic normal, când suma: cenușă + alcalinitatea cenușii, cât și suma: cenușă + extract redus se încadrează de asemenea în spațiul hașurat al diagramei respective (diagrama *A*, fig. 2 și fig. 3 — nota I), iar nomograma construită pe baza raportului (alcool/extract), nomograma nr. 3, va indica o valoare sub punctul „zero” al scării I care indică gradul de alcoolizare, prin prelungirea dreptei care unește punctul corespunzător gradului alcoolic ponderal total găsit la analiză de pe scara II cu punctul corespunzător extractului redus de pe scara III_s;

— o alcoolizare potențială, prin adăugare de zahăr sau must concentrat, când nomograma nr. 3, va indica o valoare deasupra punctului „zero” al scării I, obținută la fel cum s-a arătat mai sus.

Calcularea gradului de alcoolizare potențială se face cu ajutorul nomogramei nr. 3 și 4, construite pe baza raportului: alcool/extract și a sumei: alcool + aciditate fixă. Prima nomogramă va da gradul total de alcoolizare, iar cea de a doua, gradul real de alcoolizare. Prin diferență se poate stabili gradul de alcoolizare potențială;

— o ghipsare sau fosfatare, când valoarea sumei (cenușă + extract redus) se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei respective (fig. nr. 3 — nota I), iar nomograma construită pe baza raportului (alcool/extract) — nomograma nr. 3 indică o valoare sub punctul „zero” al scării I dată de prelungirea dreptei care unește punctul corespunzător gradului alcoolic ponderal total de pe scara II cu punctul corespunzător extractului redus de pe scara III_s;

— o alcoolizare reală, când valoarea raportului (glicerină/alcool real) se situează dedesubtul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama *B*, fig. 2 — nota I), iar nomograma nr. 3 construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare deasupra punctului „zero” al scării I, obținută așa cum s-a arătat mai sus.

Calcularea gradului de alcoolizare reală se face cu ajutorul nomogramei nr. 4, construită pe baza sumei (alcool + aciditate);

— o alcoolizare simultană cu glicerizarea, când valoarea raportului (glicerină/alcool) se încadrează în interiorul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama *B*, fig. 2 — nota I) și nomograma nr. 3, construită pe baza raportului (alcool/extract) indică, ca și mai sus, o valoare deasupra punctului „zero” al scării I.

Fig. 2. Nomograma pentru calcularea gradului de neutralizare a acidității vinului pe baza sumei (cenușa g/100 + + alcalinitatea cenușei %/100).

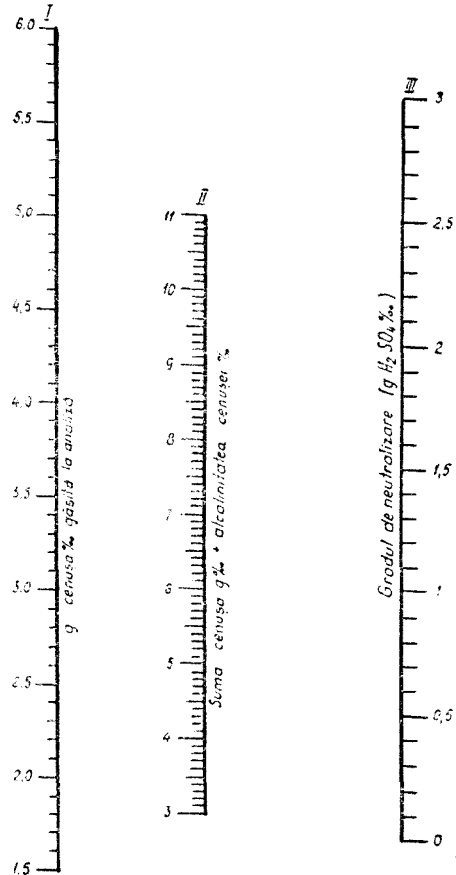
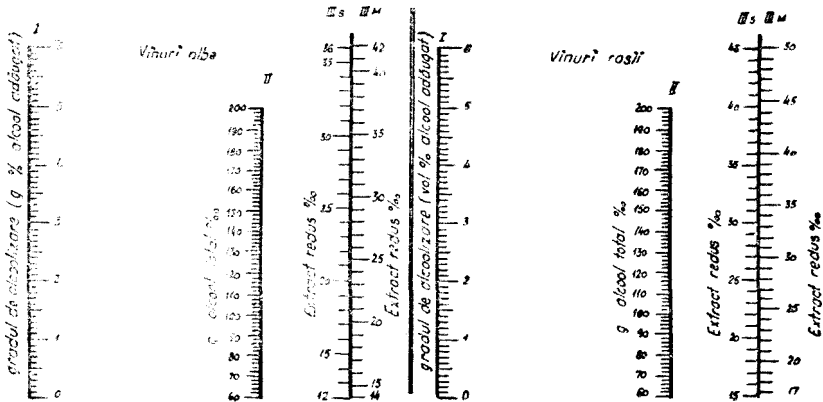


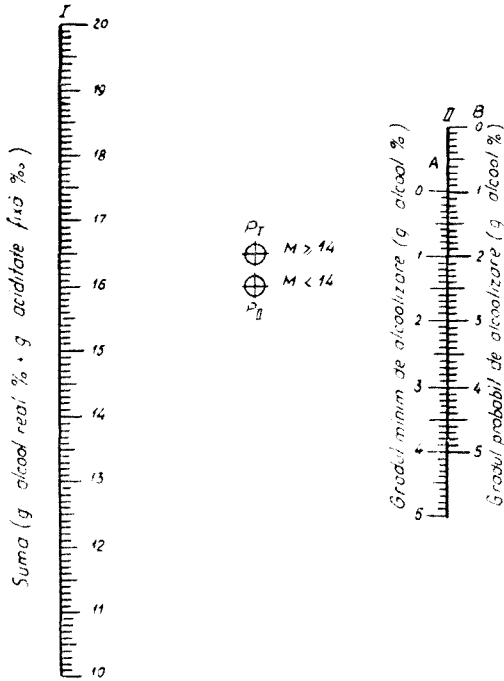
Fig. 3. Nomogramă pentru stabilirea falsificării și aprecierea gradului de alcoolizare după raportul $\frac{\text{g alcool total } g/100}{\text{extract redus } g/100}$



| Suma (g alcool real % + aciditate fixă ‰) | Raportul (g alcool real % / aciditate fixă ‰) | Raportul (g glicerină ‰ × 10g / alcool real ‰) | Suma (g cenușă ‰ + alcalinitatea cenușii ‰) | Suma (g cenușă ‰ + g extract redus ‰) | Raportul (g glicerină ‰ × 10 / g alcool real ‰) ; limitele de variație sau nomograma pentru glicerinare | Raportul Roos modificat ; limitele de variație sau nomograma pentru mărirea gradului de aciditate | Raportul (g alcool total ‰ / g extract redus ‰) ; limitele de variație sau nomograma pentru alcoolizare | Caracterizarea vinului |
|---|---|--|---|---------------------------------------|---|---|---|--|
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 5,50 - 13,50 | albe 2,00 - 4,50 roșii 2,70 - 5,00 | albe 5,50 roșii 4,50 | Vin autentic normal Alcoolizare potențială |
| ○ sau + | ○ | ○ | ○ | + | | | + | Ghipsare sau fosfatare Alcoolizare reală |
| ○ | ○ | ○ | ○ | | + | | + | Alcoolizare + glicerinare Glicerinare sau vin provenit din struguri mușcăți |
| | ○ + sau | ○ | ○ | | | + | + | Alcoolizare + neutralizarea acidității fixe Mărirea acidității fixe |
| + | ○ | ○ | ○ | | | + | + | Mărirea acidității fixe + diluare |
| | ○ | ○ | ○ | | | + | + | Mărirea acidității fixe + alcoolizare |
| | ○ | ○ sau | ○ | | | + | + | Mărirea acidității fixe + diluare + alcoolizare Diluare + alcoolizare |
| + | ○ | ○ sau | ○ | + | | | - | Diluare |
| | ○ | ○ | ○ | + | | | - | Neutralizarea acid. fixe |
| | ○ | ○ | ○ | + | | | - | Vin autentic normal |

Legendă

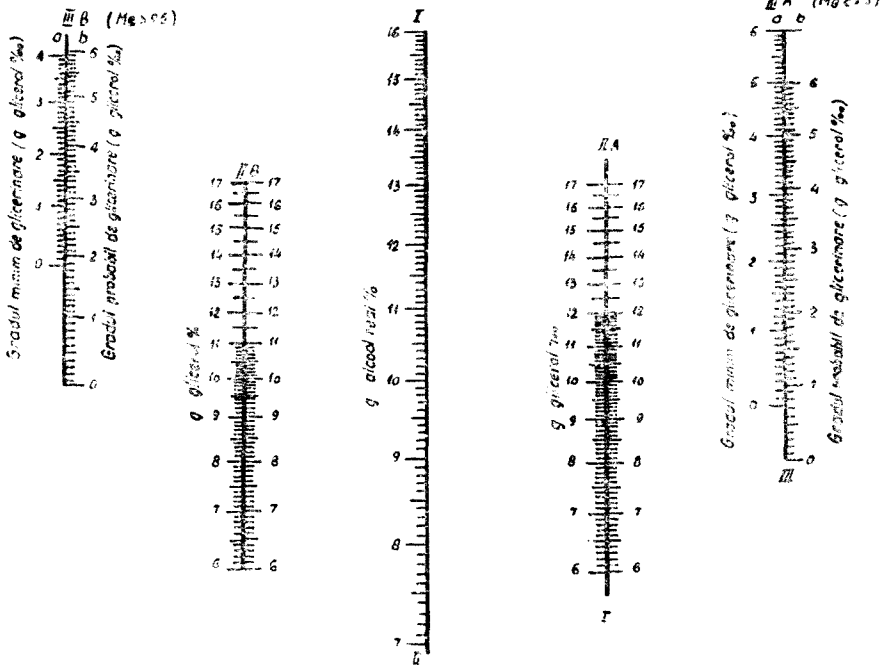
- (○) - Interiorul spațiului hașurat al diagramei respective în care se situează punctul obținut prin raportarea valorii indicelui considerat.
- (+) - Deasupra spațiului hașurat al diagramei sau a punctului „zero” de pe scara nomogramei respective.
- (-) - Dedeșubul spațiului hașurat al diagramei sau a punctului „zero” de pe scara nomogramei respective.



← Fig. 4. Nomogramă pentru calcularea gradului de alcoolizare pe baza sumei (g alcool% + g aciditate fixă %).

Fig. 5. Nomogramă pentru calcularea gradului de glicerinare a vinurilor, pe baza raportului

$$\frac{\text{g glicerină } \frac{0}{100} \times 10}{\text{g alcool real } \frac{0}{10}}$$



Calcularea gradului de alcoolizare se face cu ajutorul nomogramei nr. 4, construită pe baza sumei (alcool + aciditate). Se scade apoi această cifră din gradul alcoolic găsit la analiză și cu noul grad alcoolic astfel stabilit se calculează gradul de glicerinare cu ajutorul nomogramei nr. 5, construită pe baza raportului (glicerină/alcool);

— o *glicerinare simplă* sau un vin provenit din struguri supracopți, cu mușegai nobil, cînd valoarea raportului (glicerină/alcool) se încadrează în spațiul hașurat al diagramei respective (diagrama B, fig. 2 — nota I), ca și mai sus, nomograma nr. 3, construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare dedesubtul punctului „zero” al scării I, iar nomograma nr. 5, construită pe baza raportului (glicerină/alcool) indică o valoare deasupra punctului „zero” de pe scara III, obținută prin întretăierea acestei scări de către dreapta care unește punctul corespunzător cantității de glicerină de pe scara II găsită la analiză cu punctul corespunzător gradului alcoolic găsit la analiză de pe scara I.

Calcularea gradului de glicerinare se face cu ajutorul nomogramei nr. 5, construită pe baza raportului (glicerină/alcool).

2. *Dacă valoarea sumei (alcool + aciditate) se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei respective* (diagrama A, fig. 1 — nota I) și:

a) valoarea raportului (alcool/aciditate) se încadrează în interiorul spațiului hașurat al diagramei respective sau dedesubtul acestuia (diagrama B, fig. 1 — nota I) și valoarea raportului (glicerină/alcool) se încadrează în interiorul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama B, fig. 2 — nota I), înscamnă că avem de a face cu:

— o *mărire a acidității fixe*, cînd nomograma nr. 6 de mai jos, construită pe baza raportului Roos modificat indică o valoare deasupra punctului „zero” de pe scara I_s sau II_s, citită în dreptul cifrei raportului Roos modificat de pe scara „RR”, iar nomograma nr. 3, construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare dedesubtul punctului „zero”.

Calcularea gradului de mărire a acidității fixe se face cu ajutorul nomogramei nr. 6, construită pe baza raportului Roos modificat;

— o *mărire a acidității fixe simultană cu diluarea*, cînd atît valoarea nomogramei nr. 6, construită pe baza raportului Roos modificat, cît și nomograma nr. 3, construită pe baza raportului (alcool/extract) se situează dedesubtul punctului „zero” al scării care indică gradul de mărire a acidității fixe, respectiv alcoolizarea.

Calcularea gradului de mărire a acidității fixe și a gradului de diluare se face în felul următor: din dreptul valorii raportului (alcool/aciditate) (diagrama B, fig. 1 — nota I), calculată pe baza datelor analitice obținute de pe ordonata acestei diagrame se duce o orizontală care întretaie curba valorii medii și cea a limitei inferioare a acestuia. Din aceste puncte de întretăiere se coboară verticale pe abscisă, diferența dintre cele două puncte de pe abscisă astfel obținute reprezintă cantitatea de alcool cu care a fost micșorat gradul alcoolic real prin diluare; se adaugă această cantitate la gradul alcoolic găsit la analiză și se calculează apoi *gradul de diluare*, împărțind cifra adăugată la gradul alcoolic găsit la analiză pentru obținerea noului grad alcoolic, multipli-

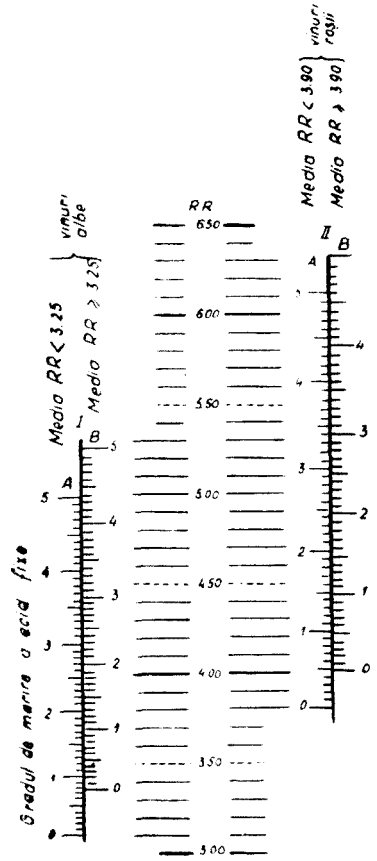


Fig. 6. Nomograma pentru calcularea gradului de mărire a acidității fixe a vinurilor după raportul Roos modificat.

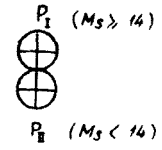
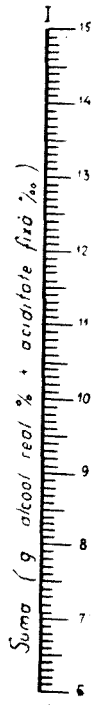


Fig. 7. Nomograma pentru calcularea gradului de diluare a vinurilor după suma (alcool real % + aciditate fixă ‰).

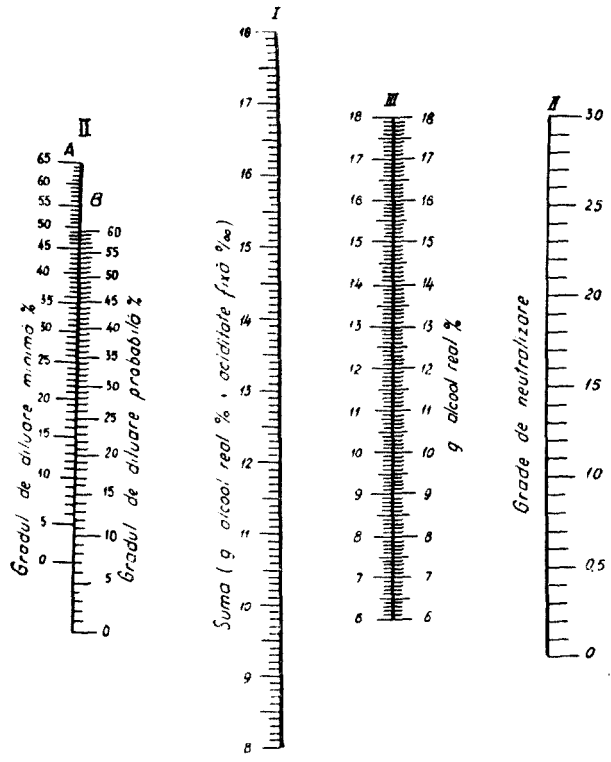


Fig. 8. Nomograma pentru calcularea gradului de neutralizare pe baza sumei (g alcool real % + aciditate fixă ‰).

cată prin 100, la noul grad alcoolic calculat, de mai sus (procente de diluare).

Pentru calcularea *gradului de mărire a acidității fixe*, din dreptul noului grad alcoolic calculat, de mai sus, de pe abscisă, se ridică o verticală și din dreptul punctului de pe curba valorii medii a diagramei, unde această verticală o taie, se duce o orizontală care întretaie ordonata într-un punct. Se împarte valoarea noului grad alcoolic stabilit la această cifră și se majorează cîtul obținut cu diluția calculată anterior, cînd se obține astfel valoarea reală a acidității fixe. Gradul de mărire a acidității fixe se calculează scăzîndu-se din aciditatea găsită la analiză valoarea cîtului de mai sus nemajorată cu diluția;

b) valoarea raportului (alcool/aciditate) și a raportului (glicerină/alcool) se situează dedesubtul spațiilor hașurate ale diagramei respective (diagramele *B*, fig. 1 respectiv 2); înseamnă că avem de a face cu o :

— *mărire a acidității fixe simultană cu alcoolizarea*, cînd nomogramele construite pe baza raportului Roos modificat (nomograma nr. 6) și raportului (alcool/extract (nomograma nr. 3) indică o valoare deasupra punctului „zero” al scării care dă gradul respectiv de manipulare.

Calcularea gradului de mărire a acidității fixe și a gradului de alcoolizare se face în felul următor : se calculează gradul de alcoolizare cu ajutorul nomogramei nr. 3 construită pe baza raportului (glicerină/alcool), se scade cantitatea de alcool găsită ca fiind adăugată și cu noul grad alcoolic astfel dedus se calculează gradul de mărire a acidității fixe, cu ajutorul nomogramei nr. 6, construită pe baza raportului Roos modificat ;

— *mărire a acidității fixe simultană cu alcoolizarea și diluarea*, cînd nomograma nr. 6 construită pe baza raportului Roos modificat indică o valoare sub cifra „zero” a scării care dă gradul de mărire a acidității fixe, iar nomograma nr. 3 construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare deasupra punctului „zero” al scării care dă gradul de alcoolizare.

Calcularea gradului de diluare, mărire a acidității fixe și alcoolizare se face în felul următor : se calculează gradul de diluare, și cantitatea de alcool cu care s-a micșorat gradul alcoolic datorită diluării, precum și gradul de mărire a acidității fixe, așa cum s-a arătat mai sus, la punctul 2, paragraful *a*, aliniatul al doilea. Se adaugă la gradul alcoolic găsit la analiză cantitatea de alcool dedusă corespunzătoare diluării și cu noul grad alcoolic astfel obținut și cu noua valoare a acidității fixe stabilită mai sus se calculează gradul de alcoolizare cu ajutorul nomogramei nr. 4 calculată pe baza raportului (alcool/extract).

3. *Dacă valoarea sumei (alcool + aciditate) se situează dedesubtul spațiului hașurat al diagramei respective* (diagrama *A*, fig. 1 — nota I) și valoarea raportului (alcool/aciditate) se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama *B*, fig. 2 — nota I) înseamnă că avem de a face cu :

— *o diluare simultană cu alcoolizarea*, cînd nomograma nr. 3 construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare deasupra punctului „zero” al scării.

Calcularea gradului de diluare și alcoolizare se face în acest caz în felul următor: se calculează mai întâi gradul de alcoolizare cu ajutorul diagramei construite pe baza raportului (alcool/aciditate) (diagrama B, fig. 1 — nota I), în felul următor: din dreptul valorii raportului (alcool/aciditate) de pe ordonata diagramei respective se duce o orizontală și din punctele unde aceasta întretaie linia valorii medii și cea a limitei inferioare a diagramei se coboară perpendiculare pe abscisă. Diferența dintre gradele alcoolice indicate de aceste perpendiculare reprezintă gradele de alcoolizare. Se corectează gradul alcoolic găsit la analiză prin scăderea din acesta a gradului de alcoolizare găsit și cu noul grad alcoolic astfel obținut se calculează diluarea cu ajutorul nomogramei nr. 8 de mai jos, construită pe baza sumei (alcool + aciditate);

— o diluare simplă, când nomograma nr. 3 construită pe baza raportului (alcool/extract) indică o valoare dedesubtul punctului „zero” al scării.

Calcularea gradului de diluare se face cu ajutorul nomogramei nr. 7 de mai jos, construită pe baza sumei (alcool + aciditate);

— o neutralizare a acidității fixe, când valoarea sumei (cenușă + alcalinitatea cenușii) și a sumei (cenușă + extract) se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama A, fig. 2, și diagrama din fig. 3 — nota I).

Calcularea gradului de neutralizare a acidității fixe se face cu ajutorul nomogramei nr. 8, construită pe baza sumei (alcool + aciditate fixă);

— un vin autentic anormal, obținut în ani ploioși, când valoarea sumei (cenușă + alcalinitatea cenușii) se situează dedesubtul spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama A, fig. 2 — nota I), iar valoarea sumei (cenușă + extract) se situează deasupra spațiului hașurat al diagramei respective (diagrama din fig. 3 — nota I).

Institutul de medicină Iași

BIBLIOGRAFIE

1. G. h. Ghimicescu, C. Ghimicescu și S. Freund, „Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chemia”, nr. 1, 1963 (comunicarea precedentă).
2. N. B. Pentakovski, *Nomografie* (traducere din l. rusă). București, Ed. tehnică, 1952.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ВЫЧИСЛЕНИЕ СТЕПЕНИ В КОТОРОЙ МОГУТ ПРОИЗВОДИТЬСЯ РАЗЛИЧНЫЕ МАНИПУЛИРОВАНИЯ НАД ВИНОМ

(Резюме)

Ввиду оценки подлинности винов, происходящих из виноградников Молдовы, употребляются ряд диаграмм и некоторые номограммы, построенные на основе значений энологических показателей, установленных для этих винов, как: сумма (г. действительный спирт % + г. постоянная кислотность ‰), отношение (г. действительный спирт %/г. постоянная кислотность ‰), отношение (г. глицерин ‰ × 10/г. действительный спирт %) отношение (г. тотальный спирт ‰/сокращенный экстракт ‰), сумма (г. зола ‰ + щелочность золы ‰), сумма (г. зола ‰ + г. сокращенный экстракт ‰) и измененное отношение Руса (Roos).

Для вычисления степени в которой можно было бы производить некоторые манипулирования над этими винами, использовались построенные на основе этих показателей номограммы, употребляя либо уравнения соответствующих линий регрессии, либо средние значения и пределы их изменения, установленные для изучаемых подлинных винов.

INTERPRÉTATION ET CALCUL DU DEGRÉ PAR LEQUEL LES DIFFÉRENTES MANIPULATIONS PEUVENT ÊTRE EFFECTUÉES SUR UN VIN

(Résumé)

Pour apprécier l'authenticité des vins provenant des vignobles de Moldavie, on utilise une série de diagrammes et certains nomogrammes, construits à partir des valeurs d'indices oenologiques établis comme: la somme (g alcool réel % + g acidité fixe ‰), de rapport (g alcool réel %/g acidité fixe ‰), le rapport (g glycérine ‰ × 10/g alcool réel %), le rapport (g alcool total ‰/g extrait réduit ‰), la somme (g cendre ‰ + alcalinité de la cendre ‰), la somme (g cendre ‰ + g extrait réduit ‰), enfin le rapport Roos modifié.

Pour le calcul du degré pour lequel pourraient être effectuées certaines manipulations sur ces vins, on a employé des nomogrammes construits sur la base de ces indices, en utilisant soit les équations des lignes de régression respectives, soit des valeurs moyennes et des limites de variation de celles-ci, établies pour les vins authentiques étudiés.

EXOSMOZA FOSFAȚILOR DIN SEMINȚE ȘI A FOSFATAZEI ACIDE DIN RĂDĂCINILE DE GRÎU ÎN CONDIȚIILE STIMULĂRII CU BROMURĂ DE POTASIU ȘI GLUCOZĂ

de
ADELA ȘTEFAN

Cercetările efectuate de acad. Metodie Popov, au arătat că prin stimularea semințelor plantelor agricole cu diferite substanțe ca bromura de potasiu și glucoza timp de câteva ore, se pot obține recolte mai mari decât cu semințele nestimulate. Mecanismul stimulării nu este cunoscut. De asemenea nu se cunoaște modul cum stimularea chimică a semințelor se repercutează asupra metabolismului plantelor ieșite din semințele tratate. De aceea mi-am propus să studiez acțiunea pe care bromura de potasiu 3‰ o are asupra acidului fosforic din semințele de grâu și modul cum stimularea semințelor de grâu cu soluția de glucoză 3‰ se repercutează asupra fosfatazei acide din rădăcinile plantelor obținute din aceste semințe.

Am ales ca stimulator glucoza, deoarece într-o lucrare anterioară am constatat acțiunea favorabilă a glucozei ca stimulator chimic și apoi deoarece accentuarea metabolismului glucidic la plantele obținute din semințele stimulate, ar putea să aibă ca efect mărirea cantității de fosfatază, ferment atât de necesar metabolismului glucidic în general.

Am folosit în scopul propus metoda exosmozei inițiată de acad. E. M a c o v s c h i. Dozarea fosforului s-a efectuat după metoda Bodansky.

Pentru a stabili exosmoza fosforului anorganic în condițiile stimulării cu bromură de potasiu, am folosit semințe de grâu Albidum 43 și Lutescens 62. Semințele erau introduse pentru un anumit timp în soluția de bromură de potasiu și apoi se doza fosforul mineral din soluție. Rezultatele obținute exprimate în miligrame fosfor ieșit din 100 g semințe sînt date în tabelul nr. 1. Se constată că bromura de potasiu nu influențează sensibil exosmoza fosforului anorganic din semințele de grâu și că această exosmoză destul de rapidă la început tinde să se oprească la anumite limite diferite după soiul semințelor. În cazul semințelor grului albidum 43 exosmoza fosforului mineral se oprește practic după 10 ore, cînd în soluția externă se realizează concentrația fosfaților corespunzătoare la 9-10 mg fosfor %. La semin-

Tabelul nr. 1

Exosmoza fosforului anorganic din 100 g grâu exprimată în mg P %

T = 20° C

| Timp în ore | Albidum 43 | | Lutescens 62 | |
|----------------|------------|--------|--------------|---------|
| | apă dist. | KBr 3‰ | apă dist. | KBr. 3‰ |
| 1 | 5,3 | 4,9 | 8,1 | 8,2 |
| 2 | 6,0 | 6,0 | 9,9 | 9,9 |
| 4 | 7,7 | 7,7 | 11 | 11 |
| 6 | 9,4 | 8,6 | 11,6 | 11,8 |
| 8 | 9,3 | 9,1 | — | — |
| 9 | — | — | 12,0 | 12,0 |
| 10 | 9,4 | 8,9 | 12,0 | 12,0 |
| 13 | 9,4 | 8,9 | 12,0 | 12,0 |

țele grâului Lutescens 62, oprirea exosmozei are loc aproximativ după același interval de timp realizându-se în soluție o concentrație mai mare, corespunzătoare la aproximativ 12 mg P‰. Rezultă că în cursul stimulării efectuate după metoda acad. Metodei Popov, grâul pierde cantități de fosfor mineral ceea ce poate avea repercusiuni asupra comportării seminelor în cursul germinării.

Era interesant de aflat dacă exosmoza fosforului mineral din semințe poate fi oprită căci în felul acesta s-ar putea obține semințe stimulate care să-și păstreze cantitatea inițială de fosfat. Oprirea exosmozei fosforului anorganic din semințe ar putea fi asigurată prin adăogarea de fosfat la soluția de stimulatori în concentrația corespunzătoare celei ce rezultă în urma exosmozei la sfârșitul procesului de stimulare.

Am efectuat deci o serie de experiențe atît pe semințele grâului Albidum 43 și Lutescens 62, folosind soluții de fosfat monopotasic dizolvat pe de o parte în apă de robinet, pe de alta în soluție de bromură de potasiu 3‰. Concentrațiile acestor soluții în fosfat monopotasic erau astfel alese, încît să corespundă concentrațiilor găsite la sfârșitul perioadei de stimulare în experiențele precedente.

Rezultatele experiențelor sînt date în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Exo-moza fosforului anorganic din semințele de grâu Albidum 43 și Lutescens 62 în soluție de fosfați în apă de robinet și bromură de potasiu 3‰

| ore | Albidum 43 | | Lutescens 62 | |
|-----|--|---|--|---|
| | Sol. PO ₄ H ₂ K 10,0 mg în apă robinet | Sol. PO ₄ H ₂ K 10,0 mg în BrK 3‰ | Sol. PO ₄ H ₂ K 12,0 mg în apă robinet | Sol. PO ₄ H ₂ K 12,0 mg în BrK 3‰ |
| 1 | 9,8 | 10,2 | 11,8 | 12,3 |
| 2 | 9,8 | 9,84 | 12,3 | 12,8 |
| 4 | 10,3 | 10,5 | 12,2 | 12,6 |
| 6 | 10,2 | 10,3 | 12,1 | 12,2 |

Din datele obținute rezultă că concentrațiile fosforului anorganic de 10,0 mg P% și 12 mg P% opresc exosmoza din semințele grâului *Albidum* respectiv *Lutescens* după 6 ore. Cercetări asemănătoare au fost efectuate de acad. E. M a c o v s c h i și V. F r u n z e t t i pe alte soiuri de grâu și în cursul iarovizării și pe baza datelor obținute s-a trecut la experimentare în câmp.

Pentru a cerceta modul cum stimularea semințelor influențează exosmoza fosfatazei acide din rădăcini, am folosit rădăcinile de grâu *Lutescens* 62 obținute din semințe tratate cu glucoză 3‰.

Experiențele s-au efectuat astfel: s-au luat 10 probe de câte 20 semințe de grâu *Lutescens* 62, după ce s-au ținut timp de 30 de minute în soluție de formol 0,2%, s-au spălat de 3—4 ori cu apă distilată, s-au șters pe hîrtie de filtru și s-au trecut în pahare conice de câte 50 ml capacitate. S-a introdus apoi 20 ml soluție de glucoză 3‰. Paralel s-au făcut probe martor în care soluția a fost înlocuită cu apă distilată.

După 12 ore de contact al semințelor cu soluția de glucoză respectiv cu apă distilată s-au scos semințele, s-au șters pe hîrtie de filtru, s-au trecut în cutii Petri adăugîndu-se câte 20 ml apă distilată sterilizată. S-au lăsat la încolțit timp de 10 zile.

După acest interval de timp se desprind rădăcinile, se împart în fascicole egale, se spală cu soluție de clorură mercurică 1%, se introduc în pahare conice cu câte 10 ml soluție β -glicero-fosfat 0,1%. Paralel se fac probe martor, rădăcinile fiind ținute în apă distilată.

Totul s-a efectuat într-o boxă sterilă.

După 1 și 2 ore de contact a rădăcinilor cu soluția de β -glicero-fosfat respectiv cu apă distilată, se dozează fosforul din soluțiile respective folosind metoda Bodansky.

Experiențele s-au repetat de 4 ori pe 20 de exemplare.

În tabelul nr. 3 sînt reprezentate mediile valorilor obținute pentru activitatea fosfatazică extracelulară raportată la un cm³ de rădăcini grâu stimulate și martor.

Tabelul nr. 3

Variația activității fosfatazice extracelulare a rădăcinilor de grâu *Lutescens* 62

| Mg fosfor anorganic la 1 cm ³ rădăcini | | | | | | | |
|---|-------|---------------|-------|-----------------------------------|-------|---------------|-------|
| Stimulat cu soluție glucoză 3‰ | | | | Martor | | | |
| Sol. β -glicero-fosfat 0,1% | | Apă distilată | | Sol. β -glicero-fosfat 0,1% | | Apă distilată | |
| 1 oră | 2 ore | 1 oră | 2 ore | 1 oră | 2 ore | 1 oră | 2 ore |
| 0,263 | 0,392 | 0,082 | 0,083 | 0,233 | 0,240 | 0,083 | 0,085 |
| 0,283 | 0,404 | 0,079 | 0,084 | 0,169 | 0,239 | 0,076 | 0,085 |

Din datele menționate rezultă că în prezența rădăcinilor se produce hidroliza soluției β -glicero-fosfat, proces ce este mult mai activ la probele stimulate cu soluție de glucoză 3‰. Astfel concentrația fosforului din soluție crește în aceste cazuri de la 0,263 — 0,283 mg într-o oră la 0,392 — 0,404 în două ore pe un cm³ rădăcini.

În soluțiile de β -glicero-fosfat cu rădăcinile plantelor martor, concentrația fosforului ajunge la valori mult mai mici, valori cuprinse între 0,169 — 0,233 mg după o oră și 0,239—0,240 după 2 ore de contact.

Este de remarcă faptul că rădăcinile de grâu provenite din semințele stimulate, eliberează în apa distilată fosfor în cantități variind de la 0,079 — 0,082 mg în timp de o oră la 0,083 — 0,084 mg în timp de 2 ore la 1 cm³ rădăcini.

Rădăcinile de grâu provenite din semințe martor eliberează fosfor în cantități ce variază între 0,076 — 0,083 mg după o oră și 0,085 mg după 2 ore, deci practic aceeași cantitate ca și rădăcinile provenite din plante stimulate.

Cantitatea crescută de fosfor anorganic ce se obține în soluția de β -glicero-fosfat, ne dovedește deci că fosforul este eliberat prin hidroliza acestuia.

Deoarece numeroase încercări de a doza acizii din soluția în care au stat rădăcinile au arătat că concentrația de acizi eliberată de acestea este prea mică pentru a produce hidroliza soluției de β -glicero-fosfat, rezultă că această hidroliză nu putea fi obținută decât prin acțiunea fosfatazei acide ce iese din rădăcini.

Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. E. Macovschi, „Comunicările Acad. R.P.R.”, **5**, nr. 8,1171 [1955].
2. A. Bodansky, „J. Biol. Chem.” **93**, 101 [1933].
3. E. Macovschi și V. Prunzetti, „Comunicările Acad. R.P.R.”, **5**, 811 [1955].
4. A. Ștefan, „Analele Univ. C. I. Parhon”, Șeria Șt. naturii, nr. 14, 101 1957.
5. E. I. Ratner și S. A. Samoilova, „Fiziologia rasteinii”, nr. 1,30 [1955].

ЭКСОСМОЗ ФОСФАТОВ ИЗ СЕМЯН И КИСЛОТНОЙ ФОСФАТАЗЫ КОРНЕЙ ПШЕНИЦЫ В УСЛОВИЯХ СТИМУЛИРОВАНИЯ БРОМИСТЫМ КАЛНЕМ И ГЛЮКОЗОЙ

(Резюме)

Проведенные на семенах пшеницы Albidum 43 и Lutescens 62 исследования показали, что бромистый калий не влияет на процесс эксосмоза фосфора из семян пшеницы. Этот эксосмоз может быть остановлен посредством растворения в стимулирующем растворе соответствующей концентрации фосфатов. Что касается кислотной фосфатазы, она отдана внешней среде корнями пшеницы Lutescens 62 — процесс, становящийся более интенсивным в случае предварительного стимулирования семян.

L'EXOSMOSE DES PHOSPHATES DES SEMENCES ET DE LA PHOSPHATASE ACIDE DES RACINES DE BLÉ DANS LES CONDITIONS DE STIMULATION PAR BROMURE DE POTASSIUM ET GLUCOSE

(Résumé)

Effectuées sur des semences de blé Albidum 43 et Lutescens 62, les recherches ont montré que le bromure de potassium n'influence pas le processus d'exosmose du phosphore des semences de blé. Cette exosmose peut être arrêtée par la dissolution en solution stimulante d'une concentration appropriée de phosphates. Quant à la phosphatase acide, elle est cédée par les racines de blé Lutescens 62 au milieu externe, processus qui devient beaucoup plus intense en cas de stimulation préalable des semences.

ASUPRA UNUI INDICATOR REDOX PENTRU RECUNOAȘTEREA SUCCINDEHIDROGENAZEI

de

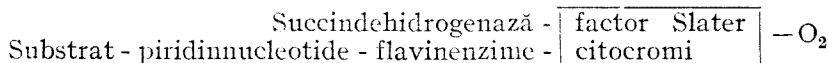
ȘTEFAN SECĂREANU

Se știe că succindehidrogenaza este o enzimă de oxido-reducere care face parte din sistemul enzimatic al acizilor dicarboxilici. Ea mijlocește dehidrogenarea acidului succinic, în mod reversibil, prin pierdere de doi protoni și doi electroni, la acid fumaric.

Foarte răspândită în genul animal și vegetal, succindehidrogenaza respectiv succindehidrogenazele — căci în realitate este vorba de un complex de factori — reprezintă în totalitatea lor, alături de piridin-nucleotide și de flavinenzime, o grupă foarte importantă de agenți oxidoreductori din seria de factori care alcătuiesc catena de respirație celulară.

Este cunoscut că recunoașterea analitică a succindehidrogenazei, numită și succinoxidază, se face prin tehnica lui Thunberg, întrebuițind ca acceptor albastrul de metilen care, fixând electronii și protonii transferați, trece în leucoderivat incolor.

Relativ la întrebuițarea albastrului de metilen, se știe, fapt pe care îl menționăm cu deosebire în legătură cu cele ce urmează, că substanța se decolorează deci dă o reacție pozitivă și în prezența altor enzime de oxido-reducere, de pildă în prezența xantinoxidazei din lapte, care este o flavinenzimă adică se grupează într-o clasă de enzime deosebită, al cărui loc în catena generală de oxido-reducere celulară se deduce din schema următoare :



transferul de protoni-electroni făcându-se prin intermediul direct al citocromului b.

Același lucru se poate spune și despre noul reactiv întrebuițat în prezent la recunoașterea proceselor oxido-reducătoare, adică despre clorura de trifenil-tetrazoliu (TTC), care prin reducere se transformă în trifenilformazan, de culoare roșie. În adevăr, am putut constata că nici TTC nu este capabil de a face o distincție între succindehidrogenază și xantinoxidază căci în ambele cazuri reactivul se colorează intens în câteva minute.

Această constatare ne-a fost înlesnită de faptul că, recent, ne-a reușit a prepara clorura de trifenil-tetrazoliu, substanță nu destul de ușor accesibilă, în condițiuni experimentale mulțumitoare [1].

Experiența a arătat însă că este totuși posibil de a decela succindehidrogenaza, întrebuițind în locul reactivilor cu largă zonă de acțiune amintiți mai înainte, 2.4.6-trinitrobenzaldehida, corp de care ne-am ocupat prin studii anterioare, din care a rezultat nu numai o bună metodă de preparare, [2] dar și faptul că această substanță are un comportament care iese din comun [3].

În adevăr, am putut observa că acest comportament aparte se manifestă și prin felul cum trinitrobenzaldehida, spre deosebire de alți trinitroderivați analogi, reacționează, în prezența acidului succinic, față de acțiunea reducătoare a succindehidrogenazei, întrucât materialul biologic care conține o astfel de enzimă o transformă progresiv și ireversibil după primele minute de contact, într-un produs a cărui prezență se traduce prin apariția unei colorații intens roșii-portocalii. Cu alte cuvinte, trinitrobenzaldehida (TNB) se arată a fi un reactiv pentru recunoașterea succindehidrogenazei.

Faptul este interesant întrucât această reacție nu se petrece în prezența xantinoxidazei (enzimei Schardinger) din lapte, agent care după cum se știe catalizează dehidrogenarea resp. oxidarea aldehidei formice la acid formic, proces care se poate urmări ușor cu ajutorul albastrului de metilen sau cu TTC.

În adevăr, operînd chiar cu o mare cantitate de enzimă (cca 100 mg), în timp ce acești reactivi uzuali lucrează rapid, în câteva minute, trinitrobenzaldehida manifestă doar o nuanță slab roz-gălbuie abia după 20-30 minute de contact, colorație nesemnificativă care progresează numai cu încetul și se prelungește timp de multe ore.

Cu alte cuvinte, trinitrobenzaldehida se arată a fi și un indicator redox selectiv, care poate face o deosebire între succindehidrogenază și o flavoenzimă tip Schardinger.

Că în adevăr TNB se adresează succindehidrogenazei, faptul a fost confirmat cu ajutorul acidului malonic, întrucât este cunoscut că în prezența acestui acid sau a acidului oxalilacetic și în mai mică măsură în prezența acidului oxalic sau glutaric, activitatea succindehidrogenazei se anulează datorită unui proces de inhibiție competitivă. În special acidul malonic produce, chiar la mici concentrații, o astfel de inhibiție încît cu ajutorul acestuia am putut face constatarea că în adevăr trinitrobenzaldehida în prezența succindehidrogenazei, a acidului succinic și a acidului malonic, nu reacționează respective nu dă nici o colorație.

Aceste experiențe au fost făcute pe mușchi de șobolan, proaspăt preparat în condițiile descrise în literatură, material care conține cantități relativ mari de succindehidrogenază.

Potrivit cercetărilor, reacția se execută cel mai bine în prezența tamponului de fosfați la pH 6,4. Am ales această valoare a acidității întrucît la un pH mai mare decît 7,2 trinitrobenzaldehida se transformă cu încetul chiar la rece, colorîndu-se în roz, fără îndoială datorită comportamentului chimic complex al substanței. Reacția se petrece însă tot așa de bine și

la un pH mai mic, pînă la pH 3,8, dar din punct de vedere practic chestiunea nu prezintă interes căci astfel de acidități sînt puțin compatibile cu condițiile biologice.

Am mai constatat că, spre deosebire de experiențele cu albastrul de metilen sau cu TTC, dacă se lucrează cu TNB nu este necesar de a opera în vacuum, ceea ce simplifică mult tehnica de lucru.

Pînă în prezent, încercările de a izola și urmări structura produsului roșu de transformare a trinitrobenzalhidei nu au dus la rezultate concludente încît cercetarea este în curs.

De notat că trinitrobenzalhida este sensibilă și față de acțiunea reducătoare a vitaminei C, dar acest proces decurge numai cu încetul și se continuă timp de cel puțin 24 ore încît faptul nu poate avea vreo legătură practică cu activitatea succindehidrogenazei.

În ce privește potențialul redox al trinitrobenzalhidei, acesta a fost măsurat, constatîndu-se că substanța decolorează thionina dar nu decolorează albastrul de metilen, de unde se deduce că pe scara indicatorilor redox, substanța are $rH = 15,25$.

Pentru a încheia, este cazul de a face și observația că produși trinitrați analogi cu TNB și anume :

2.4.6-trinitrobenzal-anilina (baza Schiff a TNB cu anilina)

2.4.6.-trinitrotoluenul

1.3.5-trinitrobenzenul

Acidul 2.4.6-trinitrobenzoic ca și m-dinitrobenzenul nu dau nici o colorație în condițiile descrise pentru trinitrobenzalhidă, încît o primă concluzie care se poate trage de aci este că prezența grupei formil asociată ca în TNB cu nucleul trinitrobenzenic, este o condiție necesară a reacțiunii de decelare enzimatică descrisă.

Cercetările necesare pentru a urmări comportamentul TNB și față de alte dehidrogenaze sînt în curs.

Institutul de medicină și farmacie Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. St. Secăreanu, L. Popa, V. Botez, Sesiunea I.M.F. Cluj, 1961.
2. St. Secăreanu, „Ber. dtsh. chem. Ges.”, **64**, 837 [1931].
3. Houben, *Die Methoden der organischen Chemie*, 311, 314 [1941].

О РЕДОКСНОМ ИНДИКАТОРЕ ДЛЯ ОПОЗНАВАНИЯ ЯНТАРНОЙ ДЕГИДРОГЕНАЗЫ

(Резюме)

Из исследований автора выходит, что:

1. 2,4,6-тринитробензальдегид (ТНБ) является редоксным индикатором для янтарной дегидрогеназы с которой дает, в присутствии янтарной кислоты, красно-оранжевую окраску. Значение pH этого вещества — 15,25.

2. С помощью тринитробензальдегида можно отличить янтарную дегидрогеназу от энзима флавинового типа Шардингера, отделенного от молока, так, что индикатор работает селекционно.

3. Используя тринитробензальдегид не следует работать в вакууме, как в случае метиленовой сини или хлорида трифенилтетразоля, так, что операция энзиматического опознавания значительно облегчена с точки зрения технической.

4. Тринитропроизводные сродные с тринитробензальдегидом, м-динитробензолом, включительно, давно использованным как энзиматический индикатор, не представляют красной окраски в соприкосновении с янтарной кислотой и с янтарной дегидрогеназой.

SUR UN INDICATEUR D'OXYDO-RÉDUCTION POUR DÉCÉLER LA DÉSHYDROGÉNASE SUCCINIQUE

(R é s u m é)

On montre que :

1. Le 2.4.6.-trinitro-benzaldéhyde peut jouer le rôle d'indicateur rédox pour découvrir la déshydrogénase succinique, car en présence de cette enzyme et du substrat, elle fournit une coloration rouge-orange. Le rH de la substance est 15,25 (mesuré par voie colorimétrique).

2. A l'aide du trinitrobenzaldéhyde (TNB) on peut faire la différence entre la déshydrogénase succinique et l'enzyme du type flavinique Schardinger, isolée du lait, de sorte que l'indicateur agit d'une façon sélective.

3. En utilisant le trinitrobenzaldéhyde il n'est plus nécessaire d'opérer dans le vide, comme c'est le cas du bleu de méthylène ou du chlorure de triphényl-tétrazolium (TTC), ce qui conduit à une technique plus simple.

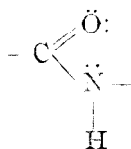
4. Des produits trinitrés très analogues à l'aldéhyde (la 2.4.6.-trinitrobenzalaniline, le 2.4.6.-trinitrotoluène, le 1.3.5.-trinitrobenzène, l'acide 2.4.6.-trinitrobenzoïque ainsi que le m.-dinitrobenzène (employé lui aussi comme indicateur enzymatique d'oxydoréduction) ne fournissent pas la coloration rouge mentionnée en présence de l'acide succinique et de la déshydrogénase correspondante.

APLICAȚIILE METODEI POLAROGRAFICE ÎN STUDIUL PROTEINELOR

de

L. M. BURCIANĂ și V. PAVLU

Structura moleculelor proteice constituie un factor determinant al modului lor de comportare. Elementul fundamental al lanțurilor proteice este gruparea peptidică



„mica unitate rezonantă”¹, constituită din șase electroni π și anume doi aparținând dublei legături $\text{C}=\text{O}$, doi atomului de azot și doi electroni neparticipanți ai oxigenului carbonilic.

Prin intermediul punților de hidrogen acești electroni pot reacționa între ei formînd legăturile transversale dintre lanțurile polipeptidice, conform modelului acceptat unanim cu privire la structura spațială a proteinelor. Apar în acest mod sisteme conjugate care pot da naștere la nivele de o anumită energie [17].

Configurația electrică a diferitelor proteine constituie o însușire care se poate aprecia, în mod direct, cu destulă greutate. În afară de metoda difracției razei X, o importanță crescîndă capătă în acest scop metodele electromagnetice care pun în evidență stările speciale ale electronilor („electroni decuplați sau incomplet compensați etc.”).

Dintre metodele indirecte un interes deosebit îl prezintă tehnica electrochimică cu electrod picător de mercur adică polarografia.

Bredička a observat că soluțiile ionice ale metalelor tranziționale și în special cobaltul prezintă perturbări ale curentului limită de difuziune cînd se introduc în ele diferite proteine.

Faptul se caracterizează prin apariția unor maxime catalitice, așa numitele trepte proteice. Aceasta se poate explica prin chelatarea dintre

¹ Expresia autorilor (n. r.).

ionii de cobalt și atomii cu electroni neparticipanți conținuți în compoziția proteinelor, ceea ce produce o deformare a configurației electronice și o variație a mobilității protonilor.

Conform unei ipoteze făcute [13] există în substanțele proteice două sau mai multe structuri electronice specifice a căror electrofilie se modifică sub acțiunea ionilor de cobalt.

Aceste grupări prototropice sînt puse în evidență prin treptele catalitice proteice. Înălțimea și poziția treptelor proteice, puterea de suprimare a maximumului ionilor de cobalt, punctul de inversie etc. constituiesc o serie de parametri care pot sluji la identificarea proteinelor cît și la depistarea unor modificări a moleculei lor.

Sarcina electrică a ionilor de cobalt are o influență specifică asupra înălțimii treptelor proteice.

Foarte mulți cercetători care s-au ocupat cu problema activității polarografice a proteinelor sînt de părere că cea de a doua treaptă catalitică se datorește grupărilor—SH conținute în proteina respectivă.

Faptul nu poate fi contestat cînd se utilizează soluția suport de Co^{2+} . Evident că gruparea tiol bogată în electroni neparticipanți poate chelata cu ionii de cobalt și contribuie la formarea celei de a doua trepte catalitice. În prezența ionilor de Co^{3+} contribuția ei este nulă sau minimă. Aceasta se poate vedea din fig. 1 și 2.

De altfel și cercetările recente ale lui V. K a l o u š și Z. P a v l i č e k [16] arată că nu există o proporționalitate între conținutul în cisteină — cistină și înălțimea celei de a doua trepte catalitice.

Considerațiile făcute mai sus au fost necesare pentru a preciza sumar bazele teoretice ale cercetărilor întreprinse.

În cele ce urmează vom reda cîteva din rezultatele obținute cu ajutorul metodei polarografice utilizată în studiul proteinelor.

I. Comportarea polarografică a unor proteine.

a) Proteinele din lapte.

Cazeina din lapte este o proteină complexă. S-au putut separa trei fracțiuni principale, α , β , γ -cazeinele. Cu ajutorul analizei polarografice s-a demonstrat că fiecare din aceste fracțiuni sînt polaractive [6, 9] pe cînd cazeina nativă, in toto, este inactivă.

Rezultă că diferitele proteine formează între ele legături chimice care maschează grupările prototropice. Aceste fapte au fost recent confirmate de alți autori cu ajutorul analizei electroforetice. Tot prin analiza polarografică s-a putut pune în evidență faptul că în decursul proteolizei cazeinei au loc fenomene de resinteză cu formarea de asociații moleculare [5, 8] de același ordin de mărime ca moleculele nehidrolizate.

Cu ajutorul metodei polarografice s-a putut pune în evidență diferența dintre proteinele laptelui de femeie și cele de vacă [1].

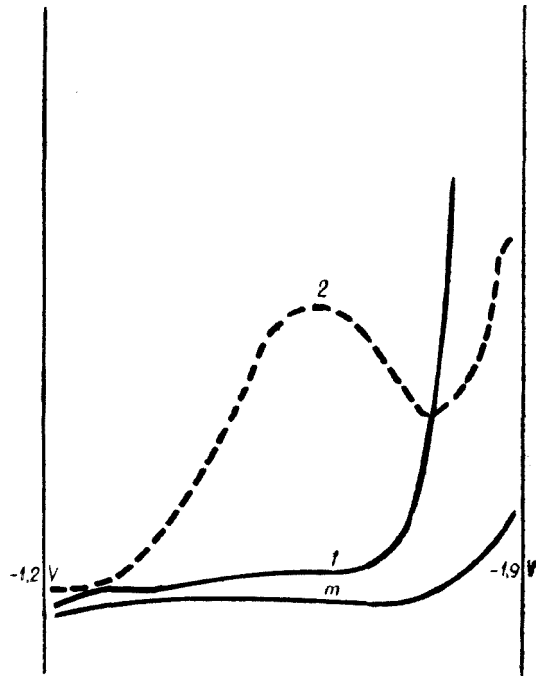


Fig. 1. Polarograma cisteinei ($0,1 \cdot 10^{-4}$ M).
m = martor

1. În soluție suport (Bredigka) Co^{2+}
2. În soluție suport (Bredigka) Co^{3+}

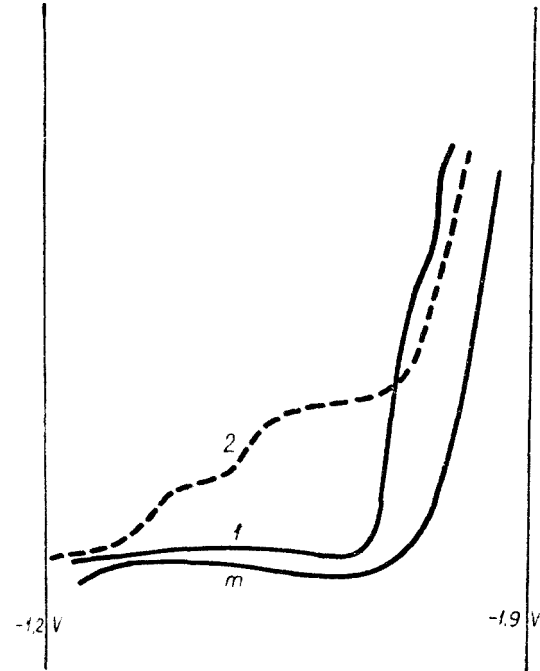


Fig. 2. Polarograma glutationului
($0,6 \cdot 10^{-3}$ M).
m = martor

1. În soluție suport Co^{2+}
2. În soluție suport Co^{3+}

b) Alte proteine.

Tot pe cale polarografică s-a stabilit diferența dintre proteinele grîului și ale porumbului [4], ale proteinelor din plasma seminală a diferitelor specii, precum și a celor din serul sangvin [11].

Mulți autori sînt de părere că activitatea polarografică a proteinelor s-ar datora în special glicoproteinelor acide care nu precipită cu acidul sulfosalicilic sau tricloracetic.

Cercetările noastre au arătat că în afară de proteinele din serul de pasăre care au filtrate sulfosalicilic active, celelalte sînt aproape inactive [15] (Fig. 3, 4).

În cazul spermei însă activitatea filtratului sulfosalicilic este mult mai intensă, ceea ce demonstrează că legătura dintre grupările glucidice și proteine variază cu natura proteinelor [14] (Fig. 5).

Metoda polarografică a fost utilizată cu bune rezultate pentru a se pune în evidență denaturarea proteinelor de către uree și căldură [1]. Problema denaturării prin uree și mecanismul ei este în curs de cercetare.

II. Influența radiațiilor asupra unor proteine.

Multă vreme s-a crezut că radiațiile slabe de ordinul mR, nu au nicio influență asupra proteinelor. Cu ajutorul metodei polarografice [7, 10] s-a reușit să se pună în evidență că radiațiile de ordinul 0,03 R/oră, sau chiar mai mici modifică activitatea polarografică.

În conformitate cu cele amintite la început faptul poate fi explicat prin deformarea configurației electronice a moleculei proteice sub acțiunea radiațiilor energetice.

Reversibilitatea acestor modificări depinde de natura proteinelor. În cazul proteinelor serice ele sînt reversibile, pe cînd în cazul proteinelor din cristalin ele sînt ireversibile [3].

Natura radiațiilor influențează diferit modificările provocate. Astfel radiațiile corpusculare (neutronii) produc modificări ireversibile [11]. Și în acest caz natura proteinelor condiționează intensitatea și felul modificărilor produse.

Metoda polarografică s-a dovedit un mijloc foarte sensibil pentru cercetarea efectului radiațiilor asupra proteinelor.

III. Metoda polarografică în cercetarea activității enzimatie.

Cu ajutorul polarografiei s-au putut obține unele precizări cu privire la modificările moleculei proteice și a grupărilor active în cursul purificării hialuronidazei [3]. Recent [12], tot cu această metodă, s-au pus în evidență diferențele ce există între hemin-enzimele de proveniență diferită.

Pe cînd catalaza de origină hepatică este inactivată de iradierea cu raze γ , cea de origină eritocitară este activată.

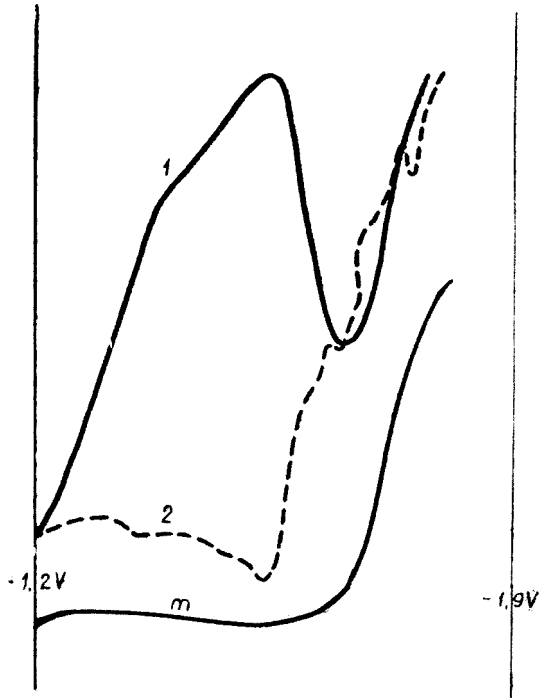


Fig. 3. Polarograma globulinelor din serul de găină.
 1. Soluție de globuline 0,22 g %
 2. Filtratul sulfosalicilic

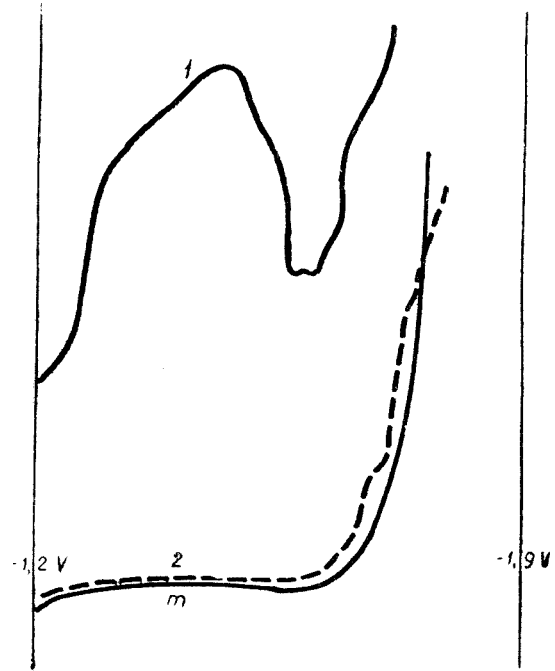


Fig. 4. Polarograma globulinelor din serul de vacă.
 1. Soluție de globuline 1,31 g %
 2. Filtratul sulfosalicilic

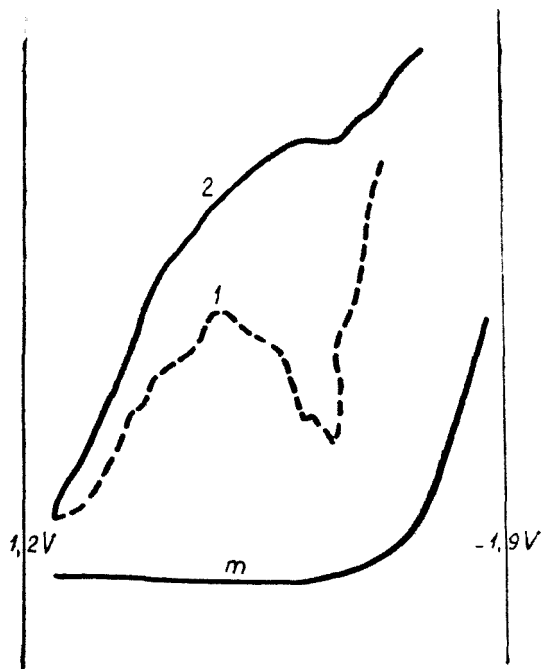


Fig. 5. Polarograma globulinelor din sperma de taur.

1. Soluția de globuline 1,44 g %
2. Filtratul sulfosalicilic

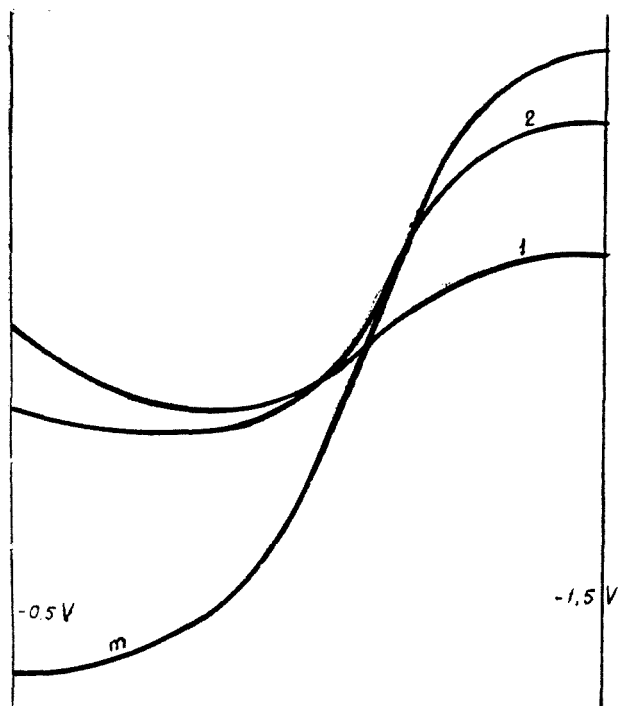


Fig. 6. Polarograma catalazei hepatice (cal).

- m = martor, soluție peroxid de hidrogen $8,8 \cdot 10^{-4}$ M
1. După adăugarea catalazei, înainte de iradiere
 2. Aceeași soluție după iradiere (30 min. 0,005 R/oră). Valoarea curentului limită crește.

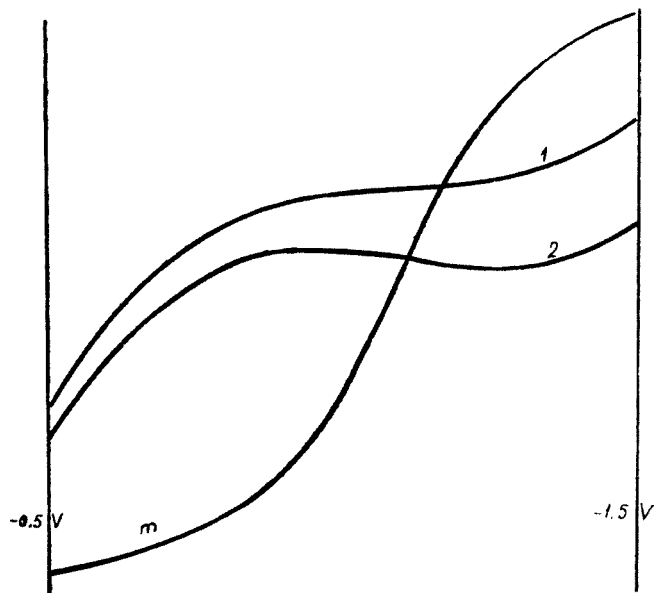


Fig. 7. Polarograma catalazei eritrocitare (cal).

m = martor, soluția de peroxid de hidrogen.

1. După adăugarea catalazei, neiradiată
2. Aceeași soluție după iradiere (30 min. 0,005 R/oră)
Valoarea curentului limită scade.

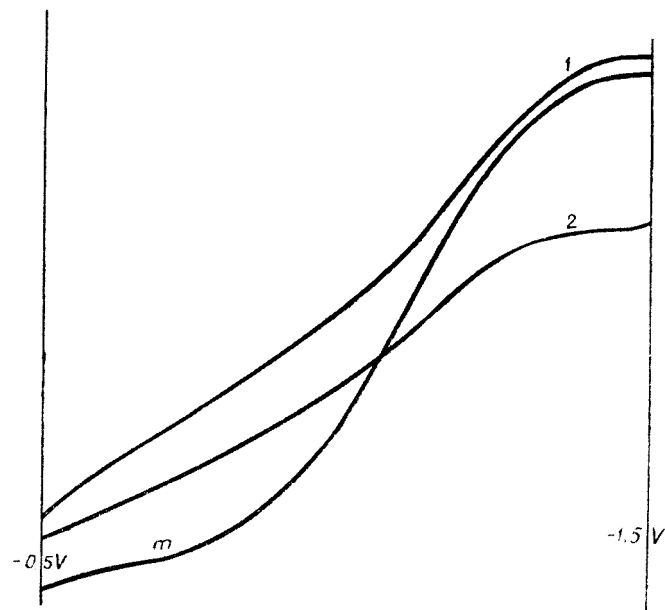


Fig. 8. Polarograma catalazei eritrocitare (cal).

m = martor, soluția de peroxid de hidrogen

1. După adăugarea catalazei, neiradiată, tratată cu amestec alcool: cloroform. Se observă apariția caracterului peroxidazic.
2. Aceeași soluție după iradiere. Apare caracterul catalazic

Tot în cazul hemin-enzimelor metoda polarografică permite a se diferenția caracterul catalazic cel peroxidazic (Fig. 6, 7).

În fig. 8 se observă cum catalaza de origină eritrocitară are o comportare diferită, după tratamentul pe care îl suferă.

Concluzii.

1. Metoda polarografică poate fi utilizată pentru a se obține unele informații cu privire la structura proteinelor.

2. Grupările peptidice joacă un rol important în repartiția electro-nilor în macromolecula proteică și deci asupra activității polarografice.

3. Analiza polarografică a diverselor proteine dă indicațiuni prețioase cu privire la însușirile specifice și modificările pe care le suferă.

Institutul agronomic „N. Bălcescu” București

BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Le Lait”, **37**, 369—370, 601 [1957].
2. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Naturwiss.” **44**, nr. 22, 589 [1957].
3. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Revue de Chimie”, **2**, 213 [1957].
4. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Naturwiss.” **45**, nr. 20, 492 [1958].
5. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Naturwiss.” **45**, nr. 6, 132 [1958].
6. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Studii cercet. chimic”, **6**, 139 [1958].
7. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Naturwiss.” **46**, nr. 13, 426 [1959].
8. I. M. Buruiană, „Naturwiss.” **46**, nr. 2, 78 [1959].
9. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Le Lait”, **39**, 388, 481 [1959].
10. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Biochimia”, **25**, 593 [1960].
11. I. M. Buruiană, V. Pavlu, I. Dema, C. Diaconescu și A. Dema, „Studii cercet. biochimic”, **4**, 473 [1961].
12. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Studii cercet. biochimic”, **4** [1962].
13. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Studii cercet. biochimic”, **5** [1962] (sub tipar).
14. I. M. Buruiană, E. I. Hadarag și V. Pavlu, „Studii cercet. biochimic”, **5**, 507 [1962].
15. I. M. Buruiană și V. Pavlu, „Studii cercet. biochimic” **6**, 27 [1963].
16. V. Kalouš și Z. Pavliček, „Biochim. Biophys. Acta”, **57**, 44 [1962].
17. M. Suard, G. Berthier și B. Pullman, „Biochim. Biophys. Acta”, **52**, 254 [1961].

ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТЕИНОВ

(Резюме)

Полярографическое исследование протеинов позволяет получить сведения, относящиеся к их электронной структуре. Как любой электрохимический метод, полярография протеинов даёт указания на подвижность электронов химических связей.

Согласно допущению авторов, каталитические протеиновые ступени являются результатом электрофильности определённых структурных группировок и, особенно, „малой резонансной группировки“*, содержащейся в полипептидных цепях.

Различные протеины и изменения, которым они подвергаются в определённых обстоятельствах, могут характеризоваться своей полярографической активностью.

Полученные результаты изображены в:

1. Исследовании особенностей и способа поведения природных протеинов.
2. Исследовании действия излучений на протеины.
3. Очищении и исследовании активности некоторых ферментов.

Из полученных данных выходит, что полярографический метод может быть успешно использован в исследовании некоторых аспектов, связанных со структурой и изменениями которым подвергались протеиновые вещества.

APPLICATIONS DE LA MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE À L'ÉTUDE DES PRO- TÉINES

(Résumé)

L'étude polarographique des protéines permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. Comme toute méthode électrochimique, la polarographie des protéines donne des indications sur la mobilité des électrons dans les liaisons chimiques.

Conformément à une hypothèse des auteurs, les degrés catalytiques protéiques sont dus à l'électrophilie de certains groupements structuraux, spécialement au „petit groupement résonant“* contenu dans les chaînes polypeptidiques.

Les différentes protéines et les modifications qu'elles subissent dans certaines circonstances peuvent être caractérisées par leur activité polarographique.

On expose les résultats obtenus :

1. Par l'étude des particularités et du mode de comportement des protéines natives.
2. Par des recherches sur l'effet des radiations sur les protéines.
3. Par la purification et l'étude de l'activité de certains enzymes.

Des données acquises il résulte que la méthode polarographique peut être utilisée avec succès dans l'étude de certains aspects liés à la structure et aux modifications subies par les substances protéiques.

* Терминология автора
* La terminologie des auteurs

INFLUENȚA ARSURILOR ASUPRA METABOLISMULUI AMINOACIZILOR LA ȘOBOLANI (I)

Organe interne și glande endocrine

de

E. FELSZEGHY, I. CHIRICUȚĂ, A. ÁBRAHÁM, C. PAPILIAN

Determinarea aminoacizilor liberi din organe ne poate da indicații asupra metabolismului lor proteic [1, 2]. În diferite organe ale animalelor sănătoase concentrația diferitelor specii de aminoacizi liberi este destul de constantă.

Pornind de la aceste constatări, noi am cercetat variația concentrației unor aminoacizi (esențiali pentru om și șobolani, ca : lizina, arginina, valina, fenilalanina, leucinele și neesențiali, ca : glicina, alanina, serina, tirozina, acizii aspartic și glutamic) din organele șobolanilor experimentați cu arsuri.

Cercetările noastre au fost incitate de o lucrare a lui F. Lagrot și G. Antoine [3] asupra studiului cromatografic semicantitativ al acizilor aminați urinari și sanghini la bolnavii arși. Cromatogramele obținute de acești cercetători au relevat următoarele fapte :

În ceea ce privește acizii aminați esențiali se constată că histidina nu lipsește niciodată din sângele și urina bolnavilor arși ; în schimb patru aminoacizi esențiali lipsesc cu regularitate : triptofanul, treonina, valina și lizina.

Autorii mai sus citați nu găsesc o explicație a fenomenelor constatate, ci se mărginesc a sublinia o noțiune cunoscută mai de mult, și anume că la bolnavii arși se înregistrează perturbări în metabolismul intermediar al proteinelor, manifestate prin lipsa valinei și lizinei în sânge, pe câtă vreme lipsa treoninei ar indica degenerescența ficatului.

În dorința de a explora mai în amănunt aceste perturbări ale metabolismului acizilor aminați la arși, ne-am propus a urmări concentrația acizilor aminați în diferite organe la subiecții cu arsuri termice, deducând importanța fiziopatologică a acestor modificări. În nota de față vom prezenta primele rezultate obținute, urmînd ca prin studii ulterioare să adîncim fenomenele constatate.

Material și metodă.

Studiul nostru s-a efectuat în paralelă pe șobolani martori și pe șobolani cu arsuri termice. Arsura termică s-a produs prin imersiunea trenului posterior al animalelor în apă fierbinte de 85°C, timp de 3"—5". În felul acesta s-au produs, printr-o metodă standard, arsuri de gradul 3 ce interesau o cotă parte de 50% din suprafața cutanată.

Animalele astfel arse au fost sacrificate la 24 ore și organele importante în mecanismele fiziopatologice ale arșilor au fost studiate în ce privește concentrația unor acizi aminați esențiali și neesențiali.

Organele au fost omogenizate imediat după recoltare în aparatul E. Bühler, la 20 — 30 000 RPM, timp de 10 minute cu ser fiziologic, pH = 7. Omogenizatul în continuare a fost deproteinizat cu acetonă-acid clorhidric (1%) și centrifugat la 3000 RPM, timp de 15 — 20 minute, după indicațiile date de Boulangier și Bissèrte [4].

Supernatantul a fost evaporat la sec, iar reziduuul reluat cu amoniac 0,1 N, apoi decolorat și evaporat din nou la sec. Reziduuul obținut a fost reluat cu apă distilată, delipidat cu eter și evaporat la sec. Reziduuul final a fost dizolvat în apă distilată la volum cunoscut. Din această soluție a fost aplicată pe hîrtie Whatman nr. 1, o cantitate de 40 — 80 μ l. Developarea, eluarea și fotometrarea aminoacizilor au fost efectuate cu metoda cromatografică ascendentă, sistem repetat, descris într-o lucrare anterioară [5]. Rezultatele sînt date în μ M aminoacizi pe 1 g țesut proaspăt.

Rezultatele.

Rezultatele determinărilor sînt rezumate în tabelul nr. 1, în care am trecut concentrațiile medii ale aminoacizilor liberi, exprimate în μ M pe 1 g de țesut proaspăt, în diferite organe ale șobolanilor arși și ale animalelor martore. În general am obținut date apropiate pentru fiecare lot de animale luat în parte și la diferitele organe, cu excepția rinichilor la șobolanii arși. Din acest motiv pentru rinichii șobolanilor arși în rubricile respective nu am trecut mediile determinate, ci intervalele în care s-au încadrat rezultatele. De asemenea am trecut și numărul organelor examinate; menționăm că pe fiecare am făcut mai multe determinări paralele.

Datele tabelului arată în primul rînd scăderea considerabilă (dar de diferite proporții) a concentrației aminoacizilor în *rinichi*. În rîndul aminoacizilor esențiali: lizina, valina, leucinele și fenilalanina, iar dintre cei neesențiali: tirozina, glicina, acidul aspartic, acidul glutamic, și în măsură mai mică serina.

Splina — organ limfoid și totodată rezervor de sînge — nu arată o reacție atît de puternică în arsuri. Se constată o scădere a argininei, fenilalaninei, alaninei și serinei. Crește ușor conținutul în tirozină.

Suprarenalele prezintă un tablou variat. Scade concentrația în tirozină, valină și alanină și apar creșteri la fenilalanină, leucine, glicină, acizii aspartic și glutamic.

Tabel nr. 1

Aminoacizii liberi din organele animalelor cu arsuri /după 24 ore/

| Nr. crt. | Aminoacizi $\mu\text{M/g}$ | Organe | | | | Lotul |
|-----------------------------|----------------------------|-------------|------------------|-------------|-------------|---------|
| | | Ficat | Rinichi | Splină | Suprarenale | |
| 1 | Lizină | 1,02 ± 0,02 | 0,1; 0,19; 0,23 | 0,69 ± 0,03 | | Ars. |
| | | 0,83 ± 0,05 | 0,47 | 0,58 ± 0,02 | | Control |
| 2 | Arginină | 0,50 ± 0,01 | 0,1; 0,18; 0,25 | 0,49 ± 0,06 | | Ars. |
| | | 0,30 ± 0,01 | 0,37 | 0,80 ± 0,05 | | Control |
| 3 | Tirozină | 0,23 ± 0,02 | 0,1; urme; 0,19 | 0,07 ± 0,07 | 0,13 ± 0,02 | Ars. |
| | | 0,39 ± 0,01 | 0,30 | 1,74 ± 0,01 | 0,27 ± 0,03 | Control |
| 4 | Fenilalanină | 1,09 ± 0,01 | urme; 0,2; 0,11 | 0,20 ± 0,05 | 0,98 ± 0,07 | Ars. |
| | | 0,85 ± 0,04 | 0,28 | 0,67 ± 0,05 | 0,48 ± 0,05 | Control |
| 5 | Valină | 0,77 ± 0,01 | 0,29 ± 0,01 | 0,83 ± 0,04 | 0,56 ± 0,02 | Ars. |
| | | 0,74 ± 0,02 | 0,39 ± 0,01 | 0,88 ± 0,01 | 0,93 ± 0,03 | Control |
| 6 | Leucine | 1,29 ± 0,02 | 0,39 ± 0,01 | 1,20 ± 0,06 | 2,30 ± 0,09 | Ars. |
| | | 1,80 ± 0,01 | 0,79 ± 0,02 | 1,00 ± 0,04 | 1,78 ± 0,04 | Control |
| 7 | Glicină | 2,55 ± 0,01 | urme 0,2 0,69 | 2,46 ± 0,08 | 1,06 ± 0,02 | Ars. |
| | | 2,22 ± 0,01 | 2,39 | 2,35 ± 0,03 | 0,50 ± 0,02 | Control |
| 8 | Alanină | 3,14 ± 0,01 | 2,10 ± 0,01 | 1,17 ± 0,09 | 1,07 ± 0,05 | Ars. |
| | | 2,59 ± 0,14 | 2,70 ± 0,02 | 2,29 ± 0,11 | 2,67 ± 0,06 | Control |
| 9 | Serină | 1,71 ± 0,01 | urme; 0,38; 0,59 | 0,37 ± 0,03 | 0,35 ± 0,02 | Ars. |
| | | 1,21 ± 0,01 | 0,60 | 0,57 ± 0,01 | 0,20 ± 0,01 | Control |
| 10 | Acid aspartic | 2,38 ± 0,14 | 1,27 ± 0,17 | 4,45 ± 0,12 | 1,16 ± 0,04 | Ars. |
| | | 1,82 ± 0,01 | 2,16 ± 0,02 | 4,47 ± 0,07 | 0,56 ± 0,02 | Control |
| 11 | Acid glutamic | 5,22 ± 0,16 | 2,72 ± 0,02 | 5,42 ± 0,09 | 3,96 ± 0,09 | Ars. |
| | | 4,88 ± 0,01 | 6,08 ± 0,01 | 5,70 ± 0,06 | 3,15 ± 0,07 | Control |
| Numărul organelor cercetate | | 7 A* + 5 C* | 7 A + 4 C | 6 A + 5 C | 6 A + 4 C | |

A* = animale cu arsuri C* = animale de control

În *ficat* am constatat o creștere a concentrației la majoritatea aminoacizilor: lizină, arginină, fenilalanină, glicină, alanină, serină, acizi aspartic și glutamic. Concentrația scade numai la leucine și tirozină.

Discuții.

Datele obținute arată că toate organele examinate prezintă modificări în ceea ce privește conținutul în aminoacizi liberi, însă ele reacționează în mod diferit la leziune.

Scăderea aminoacizilor liberi din rinichi pare a fi corelată cu eliminarea urinară accentuată de aminoacizi (fapt constatat de noi pe un număr redus de probe) precum și cu scăderea aminoacizilor esențiali din sângele bolnavilor arși relatată de Lagrot și Antoine în lucrarea lor citată. Noi sîntem de părere că între cele trei fenomene există o legătură, determinată prin tulburarea mecanismului de resorbție la nivelul tubulilor renali.

În ceea ce privește creșterea concentrației de aminoacizi în ficat, ea este probabil urmarea unei reacții compensatorii, declanșată de scăderea nivelului concentrației aminoacide în sânge.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

și

Institutul oncologic Cluj

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Awarara, „J. Biol. Chem.", **178**, nr. 1, 113 [1949]; **179**, nr. 1, 691 [1949].
2. A. T. Fedorova, S. A. Konikova, „Dokl. Akad. Nauk. SSSR", **120**, 737 [1950].
3. E. Lagrot, C. Antoine, „Annales de chirurg.", nr. 7-8, 463 [1961].
4. P. Boulanger, G. Bisserte, „Bull. Soc. Chim. Biol.", **31**, 696 [1949].
5. E. Felszeghy, A. Ábrahám, „Studia Univ. Babeş-Bolyai Cluj (Chemia)", 1962, fasc. 1, 115-119.

ВЛИЯНИЕ ОЖОГОВ НА ОБМЕН АМИНОКИСЛОТ У КРЫС (I)

Внутренние органы и железы внутренней секреции

(Резюме)

Изучалось количественное изменение свободных аминокислот (1. лизина, 2. аргинина, 3. тирозина, 4. фенилаланина, 5. валина, 6. лейцина, 7. глицина, 8. аланина, 9. серина, 10. аспарагиновой кислоты, 11. аминоклотоваровой кислоты) в печени, почках, селезенке и в надпочечниках нормальных крыс, подвергавшихся ожогу, полученному на коже животных водой, нагретой до 85°С. Свободные аминокислоты были определены с помощью восходящей бумажной хроматографии, в повторной системе, с последующей элюцией и фотоколориметрическим определением.

Было отмечено значительное снижение количества свободных аминокислот в почках. В селезенке уменьшается содержание 2, 4, 8 и 9 и слегка повышается содержание 3. В надпочечниках отмечено снижение 3, 5, 8 и повышение 4, 6, 7, 10, 11. В печени установлено повышение концентрации большинства аминокислот: снижение имеет место лишь у 4 и 6.

L'INFLUENCE DES BRÛLURES SUR LE MÉTABOLISME DES AMINOACIDES CHEZ LES RATS (I)

Organes internes et glandes endocrines

(Résumé)

On a étudié la variation quantitative des aminoacides libres (1. lysine, 2. arginine, 3. thyrosine, 4. phénylalanine, 5. valine, 6. leucine, 7. glycine, 8. alanine, 9. sérine, 10. acide aspartique, 11. acide glutamique) du foie, des reins, de la rate et des capsules surrénales de rat normal, souffrant de blessures provoquées sur la peau par de l'eau à 85°C. Les aminoacides libres ont été dosés par chromatographie ascendante, sur papier système répété, suivi d'éluition et de déterminations photocolorimétriques.

Ont été enregistrées en premier lieu des diminutions considérables, mais de proportions diverses, des aminoacides libres des reins. Dans la rate, le contenu en 2, 4, 8 et 9 diminue et le contenu en 3 croit légèrement. Dans les surrénales on enregistre des diminutions pour 3, 5, 8, et des augmentations apparaissent pour 4, 6, 7, 10, 11. Dans le foie on constate une augmentation de la concentration pour la majorité des acides aminés; des diminutions n'apparaissent que pour 4 et 6.

INFLUENȚA ARSURILOR ASUPRA METABOLISMULUI AMINOACIZILOR LA ȘOBOLANI (II)

Pielea

de

I. CHIRICU ȚĂ, E. FELSZEGHY, V. KOVÁCS, C. PAPILIAN

În nota precedentă s-a relatat că în metabolismul protidic intermediar al șobolanilor experimentați cu arsuri termice apar tulburări evidențiate prin variații ale concentrației aminoacizilor liberi (esențiali și neesențiali) din diferite organe interne și glande endocrine: rinichi, splină, ficat, capsule suprarenale. Perturbările constatate decurgînd din arsura termică a pielii, în mod firesc cercetarea noastră am îndreptat-o și asupra acestui țesut, încercînd să determinăm — în mod comparativ — tabelul de aminoacizi liberi conținuți în pielea șobolanilor arși și a celor sănătoși.

Material și metodă.

Experiențele le-am făcut pe țesut cutanat recoltat de la animalele sacrificate în vederea determinărilor efectuate pe organele interne și glandele endocrine: șobolani afectați de arsuri termice de gradul 3 pe o porțiune de 50% din suprafața cutanată, provocate prin imersiunea trenului posterior în apă fierbinte de 85°C, timp de 3" — 5". Ca animale de control au fost aleși șobolani sănătoși, pe cît posibil din lotul de aceeași vîrstă, greutate și sex cu cei arși. Depilarea pieii arse fiind anevoioasă, animalele au fost depilate prin smulgerea părului înainte de producerea arsurii. Sacrificarea lor a avut loc la 24 ore după arsură.

Probele de țesut cutanat au fost recoltate din mai multe puncte ale suprafeței cutanate (aceleași în toate cazurile). Imediat s-a trecut la omogenizare, operație anevoioasă la probele din țesut cutanat, care ne-a obligat să facem numeroase încercări la omogenizator, respectiv prin triturare cu nisip de cuarț. Rezultatul relativ cel mai bun s-a obținut prin prelucrare timp îndelungat în omogenizatorul E. Bühler cu 20 000 — 30 000 RPM.

Omogenizatul de 1 g a fost imediat fixat pe rășină schimbătoare de ioni IR 120, omițînd defecarea cu acid triclor-acetic, care distruge metionina. Rășina a reținut numai amino-acizii, iar peptidele nu. Apoi s-a

eluat, iar din eluat 40 μ l au fost dați pe hîrtie pentru cromatografie de partiiie ascendentă. Soluție de irigare: alcool butilic: apă distilată acid formic: alcool etilic = 40:40:10:2. Pentru o mai bună identificare a aminoacizilor din spoturi s-a aplicat metoda semisuprapunerii cu amestecul standard, a lui Szántai [2]. Cromatogramele au fost dezvoltate cu o soluție de ninhidrină în butanol.

Rezultat.

Fig. 1 reprezintă una din numeroasele cromatograme (asemănătoare) ale animalelor de control. În ea se disting net 10 spoturi, reprezentînd:

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| 1. Histidină | 6. Alanină |
| 2. Lizină + asparagină* | 7. Tirozină |
| 3. Serină + glicină* | 8. Metionină + valină* |
| 4. Cisteină | 9. Fenilalanină |
| 5. Acid glutamic + treonină* | 10. Leucină |

Remarcăm lipsa a doi aminoacizi importanți: triptofanul, distrus în mediu acid și arginina, stabilă în condițiile experienței.

Cromatograma aminoacizilor liberi din *pielea arsă* reprezentată în fig. 2, conține toate spoturile de aminoacizi din pielea animalelor

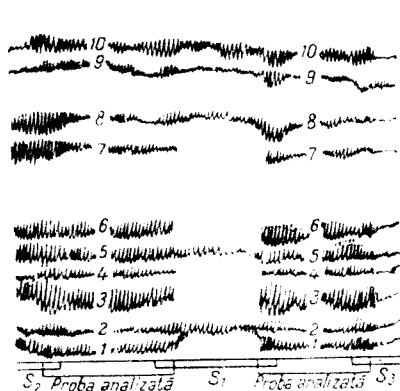


Fig. 1. Cromatograma aminoacizilor liberi din pielea animalelor de control - șobolani.

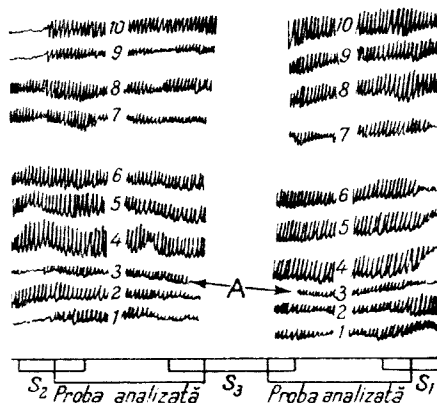


Fig. 2. Cromatograma aminoacizilor liberi din pielea animalelor cu arsuri.
3 - A = arginină.

de control, iar în plus apare *arginina*, în spotul situat între perechile: lizină—asparagină și serină—glicină, a căror bună distanțare pare a exclude o eroare experimentală. Cantitatea de arginină (apreciată din dimensiunile și intensitatea petei) este destul de mică.

* Pot fi prezenți ambii aminoacizi, sau unul dintre ei.

În prima etapă a cercetării, relatată în prezenta comunicare, am fost nevoiți să ne limităm la determinări calitative, urmînd ca în continuare să urmărim variațiile concentrației aminoacizilor liberi, în măsură de a furniza mai multe indicații referitor la procesele de degradare din pielea arsă.

Institutul oncologic Cluj

și

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. E. Felszeghy, I. Chiricuță, A. Ábrahám, C. Papilian. „Studia Univ. Babeș-Bolyai (Chemia)”, 1963, comunicarea precedentă.
2. I. Szántai. Lucrările științifice ale I.M.F. Cluj, 1, 120 [1957].
3. F. Lagrot, C. Antoine. „Annales de chirurgie”, nr. 7-8, 463 [1961].

ВЛИЯНИЕ ОЖОГОВ НА ОБМЕН АМИНОКИСЛОТ У КРЫС. (II)

Кожа

(Резюме)

В работе исследовано качественное изменение свободных аминокислот в коже нормальных крыс, подвергавшихся ожогам, полученным на коже водой, нагретой до 85°C. Определения проводились с помощью восходящей распределительной хроматографии, методом полунанесения стандартных смесей.

В коже нормальных крыс было обнаружено 10 свободных аминокислот. На хроматограмме кожи, подвергавшейся ожогу, появляются те же самые аминокислоты, плюс аргинин, который отсутствует в коже нормальных животных.

INFLUENCE DES BRÛLURES SUR LE MÉTABOLISME DES AMINOACIDES CHEZ LES RATS (II)

La peau

(Résumé)

Les auteurs ont étudié la variation qualitative d'acides aminés libres de la peau du rat normal et souffrant de brûlures provoquées par l'eau à 85°C sur la peau. Les déterminations ont été effectuées par la chromatographie de partition ascendante sur papier et la méthode de semisuperposition avec le mélange standard.

Dans la peau de rat normal on a identifié 10 spots d'acides aminés libres. Le chromatogramme de la peau brûlée laisse apparaître les mêmes spots, mais il contient en plus le spot de l'arginine, qui manque à la peau des animaux normaux.

UTILIZAREA RĂȘINIILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI ȘI A RADIOCROMATOGRAFIEI, ÎN CERCETĂRILE DE CHIMIE BIOLOGICĂ (I)

Cercetarea complexă a metaboliților sulfurați din lichide biologice, după administrarea de metionină marcată cu S^{35}

de

I. SZÁNTAL Z. URAY. M. FĂRCĂȘANU. V. KOVÁCS

Într-o lucrare anterioară, am descris o metodă pentru urmărirea complexă a metabolismului metioninei, determinând — după administrarea metioninei marcate cu S^{35} — eliminarea urinară a metaboliților acesteia [3]. Astfel, s-a determinat eliminarea globală prin măsurători radiometrice: totodată, s-au analizat pe cale radiometrică și radiocromatografică, fracțiunile aminoacidice și aminice, după extragerea lor cu Amberlit I.R. 120. Cu această metodă, a fost studiată patologia ficatului la bolnavii cu diagnosticul de hepatită cronică [2] și, cercetînd corelația dintre metabolismul aminoacizilor dicarboxilici și cel al metioninei, a fost decelat nivelul leziunii biochimice la o anumită categorie a bolnavilor cu această suferință.

Metoda aceasta nu ne-a permis, însă, analiza acelor fracțiuni care, în cursul procesului metabolic, au suferit dezaminarea și care, astfel, apăreau cantitativ numai, în eliminarea urinară globală. Ca atare, ne-am propus, în continuare, de a cerceta aceste fracțiuni dezaminate ale metioninei marcate cu S^{35} , ca acidul betatiopiruvic, acidul alfa-cetogama-metil-tiobutiric, acidul sulfopiruvic, etc., rezultate în urma metabolismului ei, extrăgîndu-le cu un anionit adecvat, după trecerea urinei pe cationit.

Metoda de lucru.

Urina animalului marcat cu 0,5 microCurie/gram-corp sau a omului marcat cu 2 microCurie/kilogram-corp, a fost recoltată în primele 24 ore după marcarea. S-a determinat radiometric, în condiții stereometrice și de autoabsorbție bine determinate, activitatea globală a urinei. După aceasta, s-au extras fracțiunile aminice cu ajutorul rășinii Amberlit I.R. 120. [3], filtratul rezultat fiind apoi, după alcalinizarea necesară, trecut

pe rășina Amberlit I.R.A. 410. După eluare, atît fracțiunile aminice, cît și cele dezaminate, rezultate de pe cele două rășini, au fost evaporate și aduse la același volum (0,5 ml). S-a măsurat radioactivitatea fiecărei fracțiuni prin măsurarea radiometrică directă, cu un contor G.M. cu fereastră terminală de 1,22 mgr/cm². S-au executat apoi, din fiecare eluat, radiocromatografiile respective.

Fără a putea da rezultate definitive în ceea ce privește eliminarea urinară a fracțiunilor dezaminate, redăm în cele ce urmează, unele rezultate preliminare asupra eliminării acestei fracțiuni, în comparație cu eliminarea globală și aceea a fracțiunii aminice (tabelul nr. 1).

Tabelul nr. 1

| | Eliminare urinară totală de S-35 în 24 h | Metaboliți urinari ai metioninei prinși cu Amb. IR 120 % | Metaboliți urinari ai metioninei prinși cu Amb. IR 410 % | Global Amb. IR 120 Amb. IR 410 | Eliminarea metaboliților urinari expr. în % față de eliminarea totală | | |
|-----------------------|--|--|--|--------------------------------|---|------------------------------|--------------------|
| | | | | | Metab. prinși cu Amb. IR 120 | Metab. prinși cu Amb. IR 410 | Glob. Amb. 120 410 |
| Om cu boală ulceroasă | 29,9 | 7,2 | 3,3 | 10,5 | 25,7 | 11,7 | 37,4 |
| Iepuri | 21 | 3,2 | 1,8 | 5 | 16,6 | 8,4 | 25 |
| Cobai | 18,5 | 3,1 | 1,1 | 4,2 | 17,5 | 6,1 | 23,6 |
| Șobolani | 11,4 | 1 | 0,6 | 1,6 | 8,2 | 5,1 | 13,3 |

Eliminarea globală și cea a fracțiunilor aminice se încadrează în limitele constatate cu ocazia lucrării anterioare la care ne-am referit. Din puținele date de care dispunem, în ceea ce privește eliminarea urinară a fracțiunilor dezaminate la diferite specii, se poate constata că există diferențe fiziologice, determinate de specie, care sînt în curs de a fi urmărite și adîncite.

Acest fapt, care se datorește diferenței de calitate și de viteză metabolică, subliniază necesitatea prudenței, în cadrul interpretărilor datelor fiziologice comparate.

Analiza cromatografică a fracțiunii obținute cu Amberlit I. R.A. 410 subliniază această diferență calitativă în mod net.

În cele ce urmează, prezentăm cîteva radiocromatograme efectuate din extrase urinare ale fracțiunilor dezaminate la om, șobolan și iepure (fig. 1-3).

Datorită lipsei de martori, identificarea fracțiunilor urmează să fie executată în etapa următoare a cercetărilor.

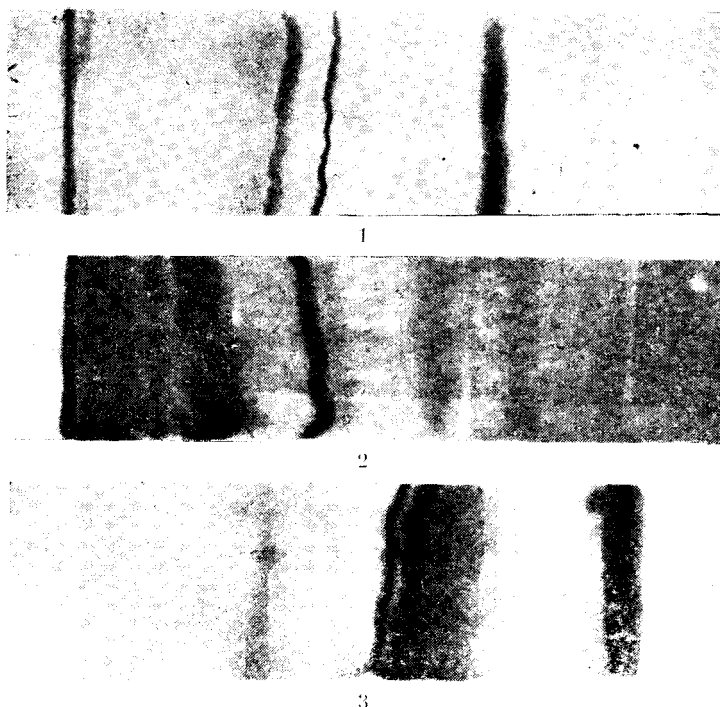


Fig. 1-3. Radiocromatograme executate din extrasul urinar al fracțiunilor dezaminate la om (1), șobolan (2) și iepure (3).

Concluzii.

În dezvoltarea unor lucrări anterioare, se analizează în condițiuni preliminare, componența fracțiunii dezaminate a metabolismului metioninei la diverse specii de animale și la om. Determinările efectuate pe cale radiometrică și radiocromatografică arată, fără a putea trage concluzii definitive, diferențe în ceea ce privește calitatea metabolismului în funcție de specia cercetată.

Standardizarea și definitivarea metodei, ca și studiul comportării acestor fracțiuni în diferite condițiuni patologice, constituie subiectul unor cercetări în curs.

*Secția de medicină nucleară Cluj
și
Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj*

BIBLIOGRAFIE

1. V. Blazsek, „Orvosi Szemle”, 3, nr. 2, 59 [1957].
2. O. Fodor, S. Cotul, P. Surianu, I. Szántai, T. Holan, M. Fărcășanu, Simpozionul de medicină nucleară, Cluj, 1962.
3. I. Szántai, Z. Uray, M. Fărcășanu, Simpozionul de medicină nucleară, Cluj, 1962.
4. I. Szántai, Lucrările științifice I.M.F. Cluj, 1957.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ И РАДИОХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО БИОХИМИИ (I)

Исследование серосодержащих метаболитов в биологических жидкостях после введения метионина S³⁵

(Резюме)

Изучается проблема разделения серосодержащих метаболитов S³⁵ мочи, после внутривентрикулярного введения метионина S³⁵, путём радиометрического определения их общего количества, выделенного с мочой, а также аминной и кетотиоксиклотной фракций.

Аминная и кетотиоксиклотная фракции были затем анализированы с помощью радиохроматографии. Сделаны попытки применения данного метода для исследования других биологических жидкостей.

L'UTILISATION DES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET DE LA RADIOCHROMATOGRAPHIE DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE BIOLOGIQUE (I)

Etude complexe des métabolites sulfurés des liquides biologiques, après administration de méthionine marquée S³⁵

(Résumé)

Dans un précédent article on avait décrit la méthode de recherche et les résultats comparatifs de l'élimination urinaire des métabolites sulfurés, après administration de méthionine S³⁵ à des rats, cobayes, lapins et chiens, par comparaison avec l'homme; on avait déterminé l'élimination globale et séparé la fraction aminique à l'aide de l'Amberlite I.R. 120. Ensuite, la fraction aminique avait été analysée par la méthode radiochromatographique.

Le sujet du présent travail approfondit le problème du fractionnement des métabolites urinaires de la méthionine S³⁵ et détermine radiométriquement, — après administration intrapéritonéale de méthionine S³⁵ — en dehors de l'élimination urinaire globale de la fraction aminique, la fraction céto-thioacidique, désaminée au cours des processus métaboliques des aminoacides sulfurés.

Les fractions aminique et céto-thioacidique ont été ensuite respectivement analysées à l'aide de la radiochromatographie.

On a effectué des essais pour appliquer aussi la méthode à l'étude d'autres liquides biologiques.

UTILIZAREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI ȘI A RADIO-CROMATOGRAFIEI, ÎN CERCETĂRI DE CHIMIE BIOLOGICĂ (II)

Modificările R_f -urilor aminoacizilor și aminelor sulfurate S^{35} , sub influența compușilor aminici inactivi, extrași din lichide biologice cu Amberlit I.R.120.

de

I. SZÁNTAI, V. KOVÁCS, Z. URAY, M. FĂRCĂȘANU

Identificarea aminoacizilor pe cromatogramă, după dezvoltarea cu ninhidrină sau cu un alt reactiv general pentru aminoacizi, a constituit întotdeauna o problemă dificilă, deoarece, așa cum arată și Dent [4], valorile R_f pot să aibă variații chiar de 15% și atunci când cromatogramele au fost obținute în aceeași cameră de cromatografie, cu același dizolvant.

Astfel, din cauza oscilațiilor R_f , pentru identificarea aminoacizilor pe cromatograme, după dezvoltare, în afara determinării acestora, s-a recurs la o serie de procedee, care pot fi grupate în două grupuri mari [6]:

1. Aplicarea probelor etalon în paralel sau împreună cu soluția cercetată.

2. Introducerea diferitelor reacții specifice de recunoaștere.

Consdent și colab. [3], au indicat 7 factori care influențează valorile R_f , determinate cu același sistem de dizolvant și anume: a) calitatea hîrtiei; b) temperatura; c) cantitatea de substanță analizată; d) impuritățile amestecului de analizat; e) gradul de saturație; f) modul de alimentare cu dizolvanți și g) distanța între linia de start și sursa de dizolvanți.

Atunci când amestecul de aminoacizi care urmează să fie identificat pe cromatogramele unidimensionale, este lipsit de impurități și cantitatea aminoacizilor puși pe cromatogramă nu diferă în mod sensibil de cantitatea aminoacizilor din soluția etalon, cu alte cuvinte atunci când factorii c și d sînt inoperanți, pentru identificarea aminoacizilor este suficientă aplicarea probelor de etalon paralele.

Procedeele identificării devine mult mai dificil în momentul când la modificarea R_f intervin și factorii c și d. Această situație este frecvent întîlnită la analiza aminoacizilor din diferite lichide biologice, cînd cu metodele chimice și fizico-chimice uzuale, pe lîngă aminoacizi, se extrag încă o serie de substanțe, în funcție de metoda întrebuintată.

Utilizarea metodei cromatogramelor mixte, adică aplicarea probei etalon direct pe amestecul de aminoacizi analizat, este impusă de factorii c și d ., adică de influența cantității substanței analizate și a impurităților asupra valorii R_f .

În cazul impurităților prezente în amestecul de aminoacizi analizați, utilizarea probelor etalon mixte a fost subliniată și de I, a n d u a [8], ca și de observațiile lui K o s t î r și R a b e k [7], care au arătat că sub influența impurităților, se poate produce chiar și inversarea R_f substanțelor analizate, față de etaloane pure. Importanța acestei metode este accentuată și de cercetările lui Z i m m e r m a n n [10], ale lui B e c k și E b r e y [1], care subliniază modificarea R_f în funcție de concentrația acestora, în proba de analizat.

Metoda cromatogramelor mixte, impusă de modificarea R_f sub influența impurităților și a concentrațiilor diferite, necesită repetarea cromatogramelor de fiecare dată cu alt aminoacid și nu permite întrebuițarea amestecurilor de etalon. Impedimentul apare și în cazul analizelor cantitative [6].

Pentru a simplifica procedeele de identificare a aminoacizilor din diferite lichide biologice, extrași în general pe cromatograme unidimensionale și în special pe radiocromatograme ale aminoacizilor marcați și obținuți prin aceeași tehnică, am încercat punerea la punct a metodei amestecului de etalon parțial suprapus.

Trebuie să relevăm situația specială care există în cazul cercetării metabolismului aminoacizilor marcați cu radioizotopi. Administrarea unei activități ridicate de aminoacizi marcați, în scopul cercetărilor metabolismului, este limitată de acțiunea radiobiologică a acestor substanțe radiante [5]. În schimb, obținerea extraselor de aminoacizi marcați din lichide biologice, care permite efectuarea radiocromatogramelor acceptabile, necesită administrarea unei activități cât mai ridicate.

Pentru rezolvarea acestei contradicții, unica soluție este de a aplica pe cromatogramă, cantități mai mari de aminoacizi extrași, decît sînt necesare pentru obținerea unei cromatograme obișnuite, cu separarea netă. Acest lucru înseamnă că atît concentrația mai mare a aminoacizilor marcați și nemarcați, cît și nivelul mai crescut al impurităților (cationi prezenți în urma extracției cu cationit), vor influența în mod simțitor R_f aminoacizilor.

În sensul acesta, nici măsurarea R_f , nici aplicarea etaloanelor paralele nu permit identificarea aminoacizilor marcați. Avînd în vedere laboriozitatea și inconvenientele cromatogramelor mixte, obținute prin etaloane separate, puse pe amestecul de analizat, care nu permit efectuarea simultană a analizei cantitative, noi am încercat să elaborăm o nouă metodă, aceea a amestecului de etalon parțial suprapus.

Metoda de lucru.

După marcarea prealabilă a animalelor de experiență cu 0,5 microCurie/gram-corp de metionină S^{35} , iar la om 2 microCurie/kilogram-corp, aminoacizii liberi s-au extras din lichidele biologice și extractele de organe,

cu cationul Amberlit I.R.120 [2]. Reziduul uscat s-a dizolvat în 0,5 ml. apă distilată, din care s-a aplicat pe cromatogramă (hîrtie Whatman nr.1) în funcție de activitate, 0,04-0,12 ml, după schema alăturată (vezi fig. nr. 1),

Pentru asigurarea obținerii radiocromatogramelor acceptabile, activitatea aminoacizilor marcați analizați, măsurată în contact cu contorul VAZ 320, trebuie să fie între 600-5000 impulsuri/minut. În scopul reducerii timpului de expunere în contact cu filmul radiologic, este necesară aplicarea pe cromatogramă a unei activități cît mai ridicate. Acest fapt mai este necesar și pentru ca substanțele cu o concentrație redusă să impresioneze filmul.

Irigarea cromatogramelor s-a efectuat cu metoda ascendentă, cu ajutorul dizolvantului alcool butilic + apă distilată + acid formic + alcool etilic (40 ; 40 ; 10 ; 2). [9]. După uscare, cromatogramele au fost puse în contact cu filme radiologice, în casete obișnuite de radiologie. În funcție de activitatea aplicată pe cromatogramă, filmele s-au dezvoltat după 2—4 săptămîni.

Identificarea fracțiunilor aminate s-a efectuat cu ajutorul amestecului de etaloane, analizat cromatografic în prealabil și aplicat împreună cu amestecul de analizat.

În cele ce urmează, redăm cîteva radiocromatograme, efectuate cu metoda propusă de noi, din extrase de aminoacizi și amine marcate din urină și din organe. (Figurile nr. 2, 3, 4 și 5). (154, 155, 156, 157)

Din radiocromatogramele de mai sus, se poate constata că R_f aminoacizilor extrași cu Amberlit I.R.120 sînt considerabil scăzute față de R_f amestecului de etalon, așa cum arată tabelul 1.

Tabelul nr. 1

| Aminoacizi | Soluția de metionină marcată cu S 35, injectată | Metaboliți urinari ai metioninei extrași cu Amb IR 120 din urină de șobolan | Diferența de R_f între soluția injectată și aminoacizii extrași |
|-----------------------------|---|---|---|
| | | | |
| | R_f | R_f | R_f |
| 1. Cistina | 0,05 | 0,03 | - 0,02 |
| 2. Cistamina | 0,09 | 0,07 | - 0,02 |
| 3. Metioninsulfon + taurină | 0,19 | 0,14 | - 0,05 |
| 4. Glutation | 0,28 | 0,21 | - 0,07 |
| 5. Cisteina | 0,38 | 0,20 | - 0,18 |
| 6. Neidentificat | .. | 0,41 | .. |
| 7. Cistamina | 0,46 | 0,43 | - 0,03 |
| 8. Metionina | 0,61 | 0,56 | - 0,05 |

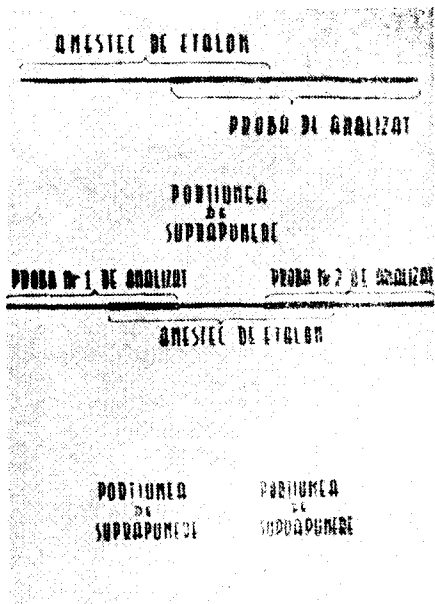


Fig. 1. Schema aplicării amestecului de etaloane și a probelor de analizat, cu metoda martorului parțial suprapus.

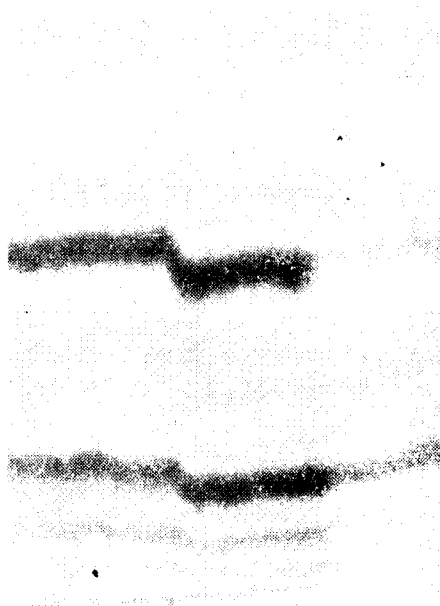


Fig. 2. Aminele și aminoacizii marcați cu S^{35} , extrași din urina șobolanilor și analizați cu amestecul de etaloane prin metoda martorului parțial suprapus.

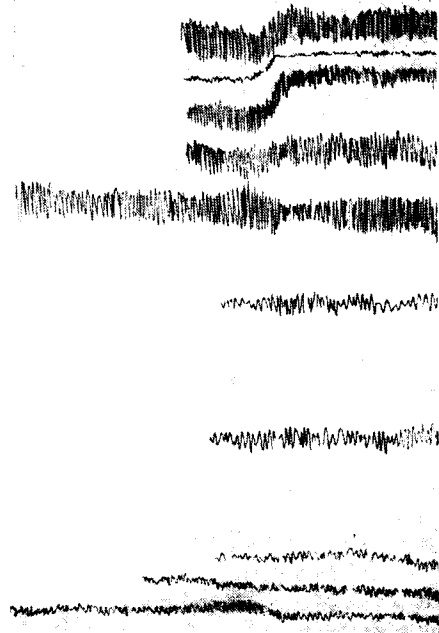


Fig. 3. Analiza aminoacizilor iodați, extrași din urina bolnavilor marcați cu I^{131} , cu metoda martorului parțial suprapus.



Fig. 4. Aminoacizi sulfurați, obținuți prin hidroliza proteinelor hepatice ale șobolanului marcat cu metionină S^{35} .

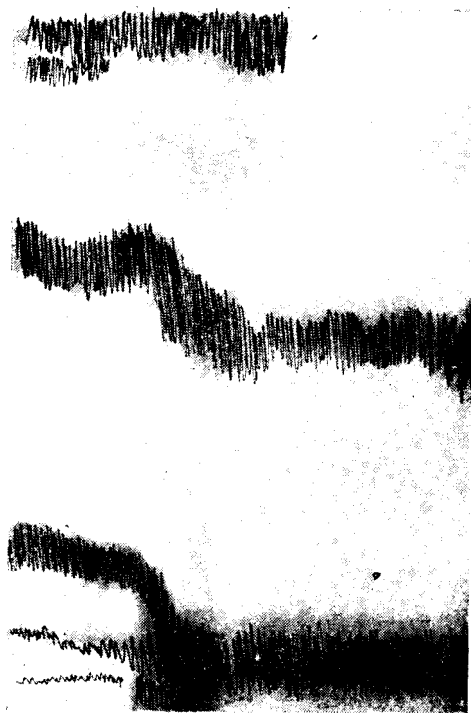


Fig. 5. Aminoacizi și amine marcate cu S^{35} , extrase din urina bolnavilor cu diagnosticul de hepatită cronică, analizate cu metoda matorului parțial suprapus.

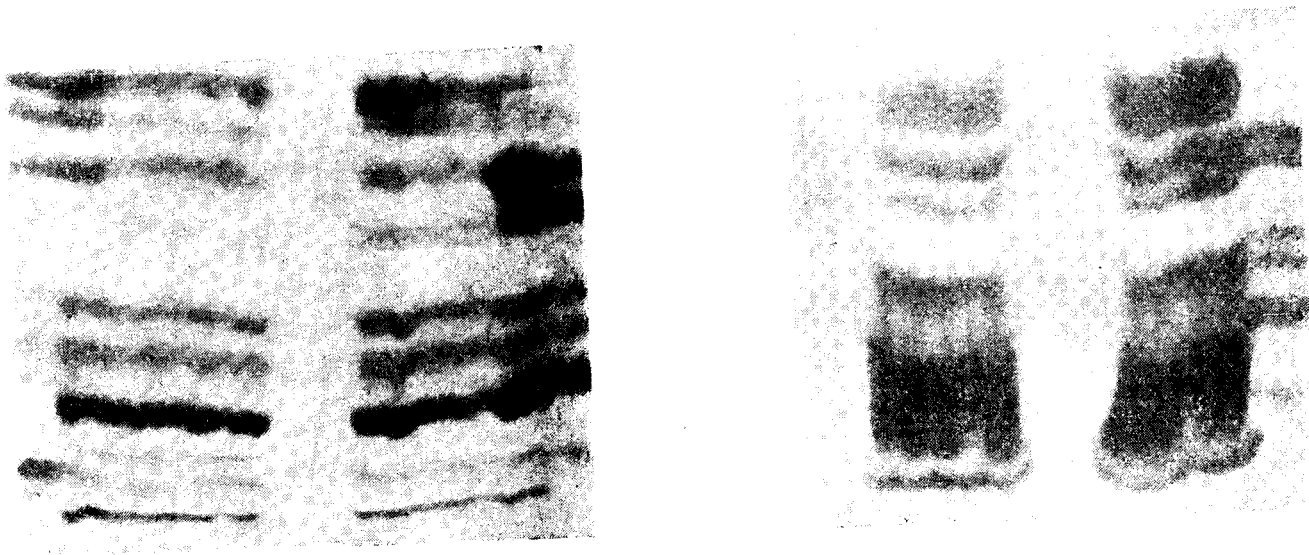


Fig. 6-7. Analiza aminoacizilor liberi, nemarcați, extrași din pielea de șobolan și analizați prin metoda martorului parțial suprapus.

Totuși, identificarea lor, pe baza amestecului de etaloane parțial suprapuse este ușoară, de oarece fracțiunile identice ale amestecului de etaloane și a substanței de analizat sînt legate între ele prin continuitate.

Metoda propusă de noi poate să fie aplicată și la analiza aminoacizilor nemarcați, întrebuițînd amestec de etaloane nemarcate (fig. nr. 6 și 7).

Analiza cantitativă a radiocromatogramelor obținute prin metoda amestecului parțial suprapus, se efectuează pe porțiunea liberă, fără amestec de etaloane, ale radiocromatogramelor, prin fotometrare directă (fig. nr. 8).

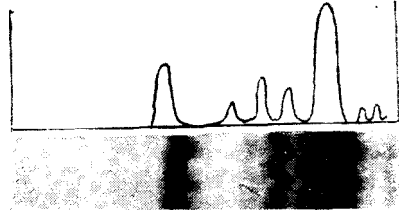


Fig. 8. Evaluarea fotometrică a radiocromatogramelor, obținute prin metoda matorului parțial suprapus.

Concluzii.

Identificarea pe cromatograme uni-dimensionale a aminoacizilor liberi, extrași cu cationiți sau cu alte metode de extracție, poate fi sigur și cu multă ușurință realizată prin metoda propusă de autori, prin suprapunerea parțială a amestecului de etaloane.

Această metodă poate fi aplicată atât în cazul cromatogramelor de aminoacizi inactivi, cît și în cazul celor de aminoacizi radioactivi permițînd totodată și analiza cantitativă a acestora.

*Secția de medicină nucleară Cluj
și
Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj*

BIBLIOGRAFIE

1. M. Beck, G. P. Ebrey, „Magyar Kémiai Folyóirat”, **59**, 350 [1953].
2. V. Blazsek, „Orvosi Szemle”, **3**, 59 [1957].
3. R. Conden, H. H. Gordon, A. J. P. Martin, „Biochem. J.”, **38**, 224 [1944].
4. C. E. Dent, „Biochem. J.”, **43**, 1969 [1949].
5. V. I. Feokistov, *Osnovi meditsinskoj radiologii*, Medghiz, Leningrad, 1960.
6. I. M. Hais, K. Macek, *A papirkromatográfia kézikönyve*, Akad. Kiadó, Budapest, 1961, p. 176.
7. J. V. Kostir, V. Rabek, „Biochim. Biophys. Acta”, **5**, 210 [1950].
8. A. J. Landua, R. Fuerst, J. Awapara, „Anal. Chem.”, **23**, 163 [1951].
9. I. Szántai, *Lucrările științifice I.M.F. Cluj*, 1957.
10. G. Zimmermann, „Z. Anal. Chem.”, **138**, 321 [1953].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ И РАДИОХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО БИОХИМИИ (II)

Изменения Rf серосодержащих S^{35} аминокислот и амидов под действием аминокислотных неактивных соединений, выделенных из биологических жидкостей на Amberlit IR-120

(Резюме)

Для хроматографического определения серосодержащих S^{35} аминокислот и аминов, извлечённых из биологических жидкостей после введения метионина S^{35} при помощи ионообменных смол, авторы предлагают метод „полунанесённых стандартов“, при помощи которых определение серосодержащих аминокислот может быть проведено с большой лёгкостью. Метод может быть применён и для хроматографического анализа смеси неактивных аминокислот, выделенных на ионообменных смолах.

L'UTILISATION DES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS ET DE LA RADIOCHROMATOGRAPHIE DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE BIOLOGIQUE (II)

Les modifications des Rf des aminoacides et des amines sulfurées S^{35} sous l'influence des composés aminiques inactifs extraits de liquides biologiques avec l'Amberlite I.R.120

(Résumé)

Pour identifier ces extraits de liquides biologiques et après administration de méthionine S^{35} à l'aide de résines échangeuses d'ions par voie radiochromatographique, les auteurs proposent la méthode du „témoin partiel superposé“ : cette méthode permet l'identification commode des aminoacides sulfurés ; on mentionne qu'elle est applicable également à l'analyse chromatographique des extraits d'aminocides inactifs, obtenus avec des résines échangeuses d'ions.

DISTRIBUȚIA GHEOCHEMICĂ A Mn, Cu ȘI Co ÎN UNELE CERNOZIOMURI ȘI SOLURI BRUNE DE PĂDURE DIN MOLDOVA

de

V. ABABI ȘI D. AFUSOIE

Dintre solurile cele mai răspândite din Moldova ca și din alte regiuni ale țării, fac parte cernoziomurile și solurile brune de pădure. De aceea, cercetarea distribuției unor microelemente în aceste soluri în vederea stabilirii condițiilor și particularităților de răspândire a acestora este de mare importanță teoretică și practică.

Este cunoscut faptul că printre alte condiții, natura rocii pe care a evoluat solul ca și conținutul de microelemente al acestuia din urmă, determină în mare măsură conținutul total și răspândirea elementelor în diferite orizonturi ale solului.

În câteva lucrări anterioare [1—3], s-a studiat distribuția unor microelemente în solurile evolute pe șisturi cristaline, conglomerate și roci carbonatate din țara noastră și în special din partea muntoasă a regiunii Suceava, cu care ocazie s-a evidențiat influența rocii pe care s-a format solul, asupra distribuției microelementelor. Cu același scop s-au efectuat și cercetările întreprinse de către M. Săvul și colaboratori [4] privind distribuția Cu, Co, Zn și Pb în diferite soluri din regiunea Cîmpulung-Moldovenesc.

Pentru a completa aceste studii, în prezenta lucrare, s-a cercetat un număr de 20 profile de soluri evolute pe loessuri și marne. Avînd în vedere că loessurile și marnele, în funcție de condițiile de formare, pot avea un conținut diferit de microelemente, cunoașterea distribuției acestora în asemenea soluri, prezintă un deosebit interes.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Studiul experimental s-a referit la determinarea conținutului microelementelor în soluri, a cantității de humus și a pH-ului acestora.

În orizonturile superioare ale profilelor a fost determinat și conținutul forme mobile a Mn, Cu și Co.

Probele de sol supuse cercetării au fost uscate la aer și pulverizate pînă la dimensiunea de 1 mm.

Pentru determinarea Mn s-a folosit metoda colorimetrică cu persulfat de amoniu, prelucrată recent de către I.I.Dobrițkaiia [5], iar pentru determinarea Cu și Co a fost folosită o metodă descrisă de K.V.Verighina [6]. Cuprul a fost determinat sub formă de dietilditiocarbamat, iar cobaltul, cu sare nitroso-R.

Pentru determinarea formei mobile a acestor elemente s-au folosit metode identice cu acelea întrebuințate într-o lucrare anterioară [7].

În toate cazurile pentru determinarea conținutului microelementelor, s-a folosit spectrofotometrul SF-4, rezultatele fiind exprimate în procente de greutate.

Determinarea humusului s-a făcut după metoda dată de I.V.Tiurin, descrisă detaliat de către N.P.Belickova [8], metodă care se bazează pe oxidarea substanței organice din sol, cu acid cromic. pH-ul solurilor în mediu apos s-a determinat potențiomtric folosindu-se metoda descrisă de I.P.Serdobolski [9].

REZULTATE EXPERIMENTALE.

1. Conținutul Mn, Cu și Co total în cernoziomuri,

În tabelul nr. 1 se dau date cu privire la conținutul Mn, Cu și Co total în cernoziomuri evaluate pe loessuri și marne. După datele din tabel, conținutul mediu al manganului în cernoziomurile analizate este de $6,65 \cdot 10^{-2}\%$, cel al cuprului $2,11 \cdot 10^{-3}\%$, iar cel al cobaltului $9,31 \cdot 10^{-4}\%$.

Conținutul microelementelor variază în limite destul de largi, după cum urmează: de la $1,50 \cdot 10^{-2}$ până la $9,80 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, de la $1,10 \cdot 10^{-3}$ până la $3,15 \cdot 10^{-3}\%$ Cu și de la $4,80 \cdot 10^{-4}$ până la $1,61 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

Cel mai ridicat conținut de Mn se înregistrează în orizontul Aa al profilului nr. 44, reprezentând un cernoziom levigat, evoluat pe lut loessoid de la Vlăsinești-Săveni; și în celelalte orizonturi ale acestui profil se găsește un conținut ridicat de Mn. Un conținut coborât de Mn se constată în profilul nr. 49, reprezentând un cernoziom mediu levigat evoluat pe marnă eocenă. În orizontul D al acestui profil conținutul de Mn coboară până la $1,50 \cdot 10^{-2}\%$.

În ceea ce privește Cu total, cel mai mare conținut al acestuia se află în orizontul C₂ al profilului nr. 50, un cernoziom propriu-zis, decarbonat, evoluat pe marnă, în timp ce cel mai puțin Cu total se înregistrează în orizontul D al profilului nr. 49, adică, în același profil în care se găsește și cel mai puțin mangan.

În fine, cel mai mult Co total, se găsește în orizontul C₂ al profilului nr. 50 iar conținutul cel mai redus al acestui element, în orizontul Aa al profilului nr. 40.

Din cele de mai sus se constată că în ceea ce privește conținutul diferitelor microelemente în profile, există o concordanță între distribuția acestora. Această concordanță este evidentă în special în cazul Cu și Co.

De obicei, unui conținut ridicat de Cu îi corespunde o cantitate mai mare de Co și invers.

Conținutul Mn, Cu și Co total în cernoziomuri evaluate pe loessuri și marne

| Profil | Natura și localizarea solului | Oriz. | Adânc. cm | Humus % | pH | Conținutul microelementelor, % | | |
|--------|--|----------------|-----------|---------|------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | | | | Mn | Cu | Co |
| 38 | Cernoziom puternic levigat, pe lut loessoid; Dorohoi | A | 0 - 20 | 5,60 | 6,45 | $6,75 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 40 - 50 | 2,91 | 6,88 | $4,00 \cdot 10^{-2}$ | $1,40 \cdot 10^{-3}$ | $9,20 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B | 80 - 90 | 1,48 | 7,05 | $5,40 \cdot 10^{-2}$ | $1,45 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| 39 | Cernoziom mediu levigat, pe lut loessoid; Negrești | Aa | 0 - 18 | 2,58 | 6,95 | $4,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,40 \cdot 10^{-3}$ | $8,20 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 18 - 36 | 2,14 | 6,65 | $7,45 \cdot 10^{-2}$ | $2,17 \cdot 10^{-3}$ | $9,20 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B | 60 - 75 | 1,36 | 7,18 | $6,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,13 \cdot 10^{-3}$ | $9,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | C ₂ | 125 - 140 | 0,61 | 7,81 | $4,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $7,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 40 | Cernoziom mediu levigat în trecere spre sol brun de pădure, pe depozit aluvional; Trifești | Aa | 0 - 20 | 4,36 | 6,71 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,40 \cdot 10^{-3}$ | $5,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 30 - 50 | 3,18 | 7,06 | $7,80 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $4,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B | 75 - 95 | 0,76 | 8,35 | $6,75 \cdot 10^{-2}$ | $2,20 \cdot 10^{-3}$ | $1,04 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C ₁ | 150 - 170 | 0,35 | 7,94 | $6,20 \cdot 10^{-2}$ | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | $6,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 41 | Cernoziom mediu levigat, pe lut loessoid; Războieni | A | 0 - 20 | 3,14 | 7,50 | $7,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $9,20 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 25 - 45 | 3,12 | 7,63 | $7,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $9,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | A/B | 50 - 60 | 2,46 | 7,83 | $6,65 \cdot 10^{-2}$ | $2,45 \cdot 10^{-3}$ | $1,04 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B | 70 - 90 | 2,38 | 7,95 | $5,90 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $1,10 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C | 170 - 190 | 0,57 | 8,06 | $6,30 \cdot 10^{-2}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $9,40 \cdot 10^{-4}$ |
| 42 | Cernoziom castaniu carbonatat pe loess; Măstăcani-Galați | Aa | 0 - 10 | 2,14 | 7,50 | $5,70 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $7,00 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 20 - 30 | 1,96 | 7,48 | $4,85 \cdot 10^{-2}$ | $1,80 \cdot 10^{-3}$ | $6,00 \cdot 10^{-4}$ |
| | | A/C | 35 - 45 | 1,38 | 7,80 | $5,70 \cdot 10^{-2}$ | $2,20 \cdot 10^{-3}$ | $7,60 \cdot 10^{-4}$ |
| 43 | Cernoziom ciocolatiu, pe loess; Măstăcani-Galați | Aa | 0 - 10 | 2,26 | 7,19 | $6,40 \cdot 10^{-2}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $7,00 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 20 - 30 | 2,07 | 7,08 | $6,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $7,40 \cdot 10^{-4}$ |
| | | A/C | 50 - 60 | 1,22 | 7,61 | $5,80 \cdot 10^{-2}$ | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | $6,60 \cdot 10^{-4}$ |

| Profil | Natura și localizarea solului | Oriz. |
|--------|--|--|
| 44 | Cernoziom levigat, pe lut loessoid; Vlăsinești-Săveni | Aa An A/B B/C C |
| 45 | Cernoziom ciocolatiu, pe lut loessoid, Știubieni-Săveni | Aa A/C C |
| 46 | Cernoziom levigat, pe lut loessoid; Păunești-Adjud | Aa An A/B B |
| 47 | Cernoziom levigat, pe lut loessoid; Vornicenii-Dorohoi | Aa An A/B C |
| 48 | Cernoziom puternic levigat, podzolit, pe lut loessoid; Țicani-Suceava | Aa An B ₁ B ₂ C ₁ |
| 49 | Cernoziom mediu levigat, pe marnă eocenă; Moara Grecilor Vaslui | Aa An B C ₁ D |
| 50 | Cernoziom Propriu-zis, decarbonat, pe marnă; Perieni-Birlad | Aa An C ₁ C ₂ |

| Adînc. cm | Humus % | pH | Conținutul microelementelor, % | | |
|-----------|---------|------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | Mn | Cu | Co |
| 5 - 15 | 5,90 | 6,55 | $9,80 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $1,08 \cdot 10^{-3}$ |
| 25 - 35 | 4,84 | 7,11 | $7,90 \cdot 10^{-2}$ | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | $7,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 50 - 60 | 3,79 | 8,00 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,40 \cdot 10^{-3}$ | $1,04 \cdot 10^{-3}$ |
| 80 - 90 | 1,81 | 7,78 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $9,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 110 - 120 | 1,84 | 7,99 | $8,10 \cdot 10^{-2}$ | $2,35 \cdot 10^{-3}$ | $8,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 0 - 10 | 1,98 | 6,15 | $7,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,25 \cdot 10^{-3}$ | $9,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 55 - 65 | 1,37 | 7,78 | $6,90 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $8,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 125 - 135 | 0,82 | 7,84 | $5,20 \cdot 10^{-2}$ | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | $8,40 \cdot 10^{-4}$ |
| 0 - 22 | 2,84 | 6,30 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,15 \cdot 10^{-3}$ | $8,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 22 - 32 | 2,91 | 6,75 | $9,45 \cdot 10^{-2}$ | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 - 60 | 1,28 | 6,30 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,55 \cdot 10^{-3}$ | $9,50 \cdot 10^{-4}$ |
| 110 - 120 | 0,57 | 6,45 | $7,05 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $9,20 \cdot 10^{-4}$ |
| 0 - 10 | 3,50 | 6,08 | $8,75 \cdot 10^{-2}$ | $1,95 \cdot 10^{-3}$ | $1,27 \cdot 10^{-3}$ |
| 20 - 30 | 3,85 | 6,60 | $7,70 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,20 \cdot 10^{-3}$ |
| 70 - 80 | 2,09 | 7,58 | $7,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| 110 - 120 | 0,58 | 7,85 | $5,55 \cdot 10^{-2}$ | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | $9,70 \cdot 10^{-4}$ |
| 0 - 18 | 2,87 | 7,25 | $8,40 \cdot 10^{-2}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $1,20 \cdot 10^{-3}$ |
| 20 - 40 | 2,02 | 6,90 | $7,85 \cdot 10^{-2}$ | $2,24 \cdot 10^{-3}$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$ |
| 70 - 80 | 0,79 | 6,91 | $7,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,34 \cdot 10^{-3}$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$ |
| 120 - 130 | 0,59 | 7,60 | $7,50 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$ |
| 170 - 180 | 0,54 | 8,01 | $6,60 \cdot 10^{-2}$ | $1,75 \cdot 10^{-3}$ | $1,26 \cdot 10^{-3}$ |
| 0 - 15 | 2,86 | 6,95 | $5,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $8,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 20 - 30 | 2,80 | 7,00 | $5,35 \cdot 10^{-2}$ | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | $8,20 \cdot 10^{-4}$ |
| 45 - 55 | 1,86 | 7,20 | $5,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $8,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 80 - 95 | 0,55 | 7,86 | $4,35 \cdot 10^{-2}$ | $1,65 \cdot 10^{-3}$ | $5,60 \cdot 10^{-4}$ |
| 145 - 155 | 0,19 | 7,88 | $1,50 \cdot 10^{-2}$ | $1,10 \cdot 10^{-3}$ | $5,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 0 - 19 | 3,75 | 6,48 | $8,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $9,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 19 - 32 | 2,98 | 7,16 | $6,05 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,24 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 - 70 | 1,26 | 7,86 | $5,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $8,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 100 - 120 | 0,52 | 8,14 | $7,25 \cdot 10^{-2}$ | $3,15 \cdot 10^{-3}$ | $1,61 \cdot 10^{-3}$ |

Această distribuție arată că la ridicarea sau la coborîrea conținutului microelementelor în soluri, au condus cauze identice. Dintre aceste cauze se pot semnală în primul rînd natura rocii mame și tipul procesului de solificare.

2. Conținutul Mn, Cu și Co total în solurile brune de pădure.

În tabelul nr. 2 se dau rezultatele cu privire la conținutul Mn, Cu și Co total în solurile brune de pădure evaluate pe depozite loessoide.

Datele din tabelul nr. 2 arată că în solurile brune de pădure se găsește o cantitate mai mare de Mn, Cu și Co decît în cernoziomuri. Astfel, conținutul mediu al Mn în aceste soluri este de $7,35 \cdot 10^{-2}\%$, cel al Cu este de $2,46 \cdot 10^{-3}\%$ iar cel al Co este de $1,19 \cdot 10^{-3}\%$.

Variația conținutului acestor microelemente este cuprinsă între limitele: $5,35 \cdot 10^{-2} - 9,45 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $1,90 \cdot 10^{-3} - 3,30 \cdot 10^{-3}\%$ Cu și $8,90 \cdot 10^{-4} - 1,56 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

După cum se constată, deși solurile cercetate au fost recoltate din diferite regiuni, limitele de variație ale conținutului cuprind un domeniu mai îngust decît în cazul cernoziomurilor.

Deosebirea între distribuția microelementelor în diferite profile este mai puțin evidentă, iar în cadrul aceluiași profil, adesea se înregistrează variații mari.

Așa de exemplu, cel mai ridicat ca și cel mai scăzut conținut de Mn se înregistrează în același profil, anume, în profilul nr. 52, reprezentînd un sol brun de pădure de la Păunești-Adjud. Dacă se exceptează orizontul A din profilul nr. 54, reprezentînd un sol de sub podgorie, unde stropirea repetată cu agenți chimici conținînd cupru, a făcut să apară un conținut ridicat din acest element, cea mai mare cantitate de cupru se găsește în profilul nr. 53, un sol cenușiu de pădure, slab podzolit, evoluat pe lut loessoid.

În fine, o cantitate ridicată de cobalt, se găsește în profilul nr. 55, un sol brun de pădure în tranziție spre cernoziom.

Ca și în cazul cernoziomurilor se observă o concordantă în ceea ce privește distribuția Cu și Co în diferite orizonturi.

3. Conținutul Mn, Cu și Co mobil în orizonturile superioare ale profilelor.

Deoarece nu toată cantitatea de microelemente aflată în sol este accesibilă vegetalelor, în orizonturile superioare a fost determinată cantitatea formei mobile a Mn, Cu și Co.

În tabelul nr. 3 se dau rezultatele privind cantitatea microelementelor sub formă mobilă în cernoziomuri și soluri brune.

Analizînd datele de mai sus se constată că numai o anumită cantitate de microelemente se găsește sub formă mobilă.

Conținutul mediu al Mn mobil pentru cernoziomuri și soluri brune de pădure este de $1,60 \cdot 10^{-2}\%$, cel al Cu, exceptînd orizontul A al profilului nr. 54 este de $6,03 \cdot 10^{-4}\%$ iar cel al cobaltului, $2,75 \cdot 10^{-4}\%$. Cantitatea de microelemente sub formă mobilă în orizonturile superioare variază între limitele: $1,15 \cdot 10^{-2} - 3,36 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $4,16 \cdot 10^{-4} - 8,02 \cdot 10^{-4}\%$ Cu și $5,00 \cdot 10^{-5} - 4,66 \cdot 10^{-4}\%$ Co.

Conținutul Mn, Cu și Co total în solurile brune de pădure evoluat pe depozite loessoide

| Profil | Natura și localizarea solului | Oriz. | Adînc. cm | Humus % _n | pH | Conținutul micr. elementelor, % | | |
|--------|---|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | | | | Mn | Cu | Co |
| 51 | Sol brun de pădure slab podzolit, pe lut loessoid; Păstrăveni-Tg. Neamț | Aa | 0—20 | 2,69 | 5,86 | $8,95 \cdot 10^{-2}$ | $2,20 \cdot 10^{-3}$ | $1,24 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 35—50 | 1,79 | 5,91 | $7,80 \cdot 10^{-2}$ | $2,30 \cdot 10^{-3}$ | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B | 60—80 | 1,33 | 5,79 | $7,15 \cdot 10^{-2}$ | $2,25 \cdot 10^{-3}$ | $1,04 \cdot 10^{-3}$ |
| 52 | Sol brun de pădure pe lut loessoid; Păunești-Adjud | Aa | 0—16 | 2,16 | 6,44 | $8,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,25 \cdot 10^{-3}$ | $8,90 \cdot 10^{-4}$ |
| | | An | 16—26 | 1,50 | 6,70 | $9,45 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 34—44 | 0,97 | 6,35 | $8,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,20 \cdot 10^{-3}$ | $9,50 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B | 110—120 | 0,66 | 6,65 | $5,35 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,21 \cdot 10^{-3}$ |
| 53 | Sol cenușiu de pădure, slab podzolit, pe lut loessoid; Bălănești-P. Neamț | A | 0—20 | 2,33 | 6,15 | $7,95 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,07 \cdot 10^{-3}$ |
| | | An | 23—39 | 2,13 | 6,81 | $8,10 \cdot 10^{-2}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $1,08 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 39—55 | 1,19 | 6,90 | $7,75 \cdot 10^{-2}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $9,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B ₁ | 63—82 | 1,10 | 7,05 | $7,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $9,50 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B ₁ | 86—106 | 0,70 | 7,21 | $6,90 \cdot 10^{-2}$ | $2,75 \cdot 10^{-3}$ | $9,80 \cdot 10^{-4}$ |
| | | B ₂ | 128—148 | 0,60 | 7,50 | $7,40 \cdot 10^{-2}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B ₂ | 175—195 | 0,58 | 7,83 | $6,55 \cdot 10^{-2}$ | $3,30 \cdot 10^{-3}$ | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C | 205—225 | 0,35 | 7,28 | $6,40 \cdot 10^{-2}$ | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| 54 | Sol brun de pădure răsturnat prin desfundare, pe loess; Nișcov-Cîndești-Buzău | A | 0—15 | 2,78 | 7,24 | $8,20 \cdot 10^{-2}$ | $6,12 \cdot 10^{-2}$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B ₂ | 120—130 | 0,22 | 7,42 | $6,60 \cdot 10^{-2}$ | $2,80 \cdot 10^{-3}$ | $1,23 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C | 180—190 | 0,26 | 7,84 | $6,10 \cdot 10^{-2}$ | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,19 \cdot 10^{-3}$ |
| 55 | Sol brun de pădure în tranziție spre cernoziom, pe depozit loessoid; Fărăoani-Bacău | Aa | 0—20 | 2,48 | 7,08 | $8,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,20 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 50—60 | 0,71 | 7,23 | $7,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,82 \cdot 10^{-3}$ | $1,56 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C | 125—140 | 0,38 | 7,66 | $6,40 \cdot 10^{-2}$ | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | $1,22 \cdot 10^{-3}$ |
| 56 | Sol brun de pădure podzolit, pe depozit loessoid; Fărăoani-Bacău | Aa | 0—15 | 2,46 | 6,50 | $8,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,06 \cdot 10^{-3}$ | $1,38 \cdot 10^{-3}$ |
| | | An | 18—30 | 1,83 | 6,78 | $7,85 \cdot 10^{-2}$ | $2,82 \cdot 10^{-3}$ | $1,34 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B ₁ | 50—65 | 0,66 | 7,05 | $5,40 \cdot 10^{-2}$ | $2,48 \cdot 10^{-3}$ | $1,54 \cdot 10^{-3}$ |
| | | C | 115—130 | 0,60 | 7,54 | $5,90 \cdot 10^{-2}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$ |
| 57 | Sol brun de pădure, puternic podzolit, pe depozit loessoid; Răcăciuni-Bacău | Aa | 0—20 | 1,83 | 6,55 | $8,95 \cdot 10^{-2}$ | $2,80 \cdot 10^{-3}$ | $1,38 \cdot 10^{-3}$ |
| | | A/B | 25—35 | 1,41 | 6,45 | $7,50 \cdot 10^{-2}$ | $2,42 \cdot 10^{-3}$ | $1,34 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B _{1a} | 40—50 | 1,25 | 6,48 | $7,15 \cdot 10^{-2}$ | $3,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,56 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B ₂ | 65—75 | 1,04 | 6,80 | $6,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,95 \cdot 10^{-3}$ | $1,38 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B _{2a} | 100—115 | 0,82 | 6,86 | $7,35 \cdot 10^{-2}$ | $2,70 \cdot 10^{-3}$ | $1,50 \cdot 10^{-3}$ |
| | | B ₁ | 150—165 | 0,62 | 7,23 | $7,50 \cdot 10^{-2}$ | $2,65 \cdot 10^{-3}$ | $1,38 \cdot 10^{-3}$ |
| C | 190—200 | 0,44 | 8,10 | $7,00 \cdot 10^{-2}$ | $2,97 \cdot 10^{-3}$ | $1,26 \cdot 10^{-3}$ | | |

Tabelul nr. 3

Conținutul Mn, Cu și Co mobil în cernoziomuri și solurile brune de pădure

| Profilul | Natura și localizarea solului | Oriz. | Adinc. cm | Conținutul microelementelor % | | |
|----------|---|----------------|--------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | | Mn | Cu | Co |
| 38 | Cernoziom puternic levigat, pe lut loessoid; Dorohoi | A | 0-20 | $1,32 \cdot 10^{-2}$ | $4,89 \cdot 10^{-4}$ | $1,36 \cdot 10^{-4}$ |
| 39 | Cernoziom mediu levigat, pe lut loessoid; Negrești | Aa | 0-18 | $1,98 \cdot 10^{-2}$ | $4,60 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 40 | Cernoziom mediu levigat, în trecere spre sol brun de pădure, pe depozit aluvional, loessoid; Trifești | Aa | 0-20 | $2,26 \cdot 10^{-2}$ | $7,14 \cdot 10^{-4}$ | $2,13 \cdot 10^{-4}$ |
| 41 | Cernoziom mediu levigat, pe lut loessoid; Râzboieni | A | 0-20 | $2,06 \cdot 10^{-2}$ | $6,58 \cdot 10^{-4}$ | $2,60 \cdot 10^{-4}$ |
| 42 | Cernoziom castaniu, carbonatat, pe loess; Măstăcani-Galați | Aa | 0-10 | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | $7,50 \cdot 10^{-4}$ | $3,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 43 | Cernoziom ciocolatiu pe loess; Măstăcani-Galați | Aa | 0-10 | $1,53 \cdot 10^{-2}$ | $4,86 \cdot 10^{-4}$ | $3,20 \cdot 10^{-4}$ |
| 44 | Cernoziom levigat, pe lut loessoid; Vlăsinești-Săveni | Aa | 5-15 | $1,28 \cdot 10^{-2}$ | $4,43 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ |
| 45 | Cernoziom ciocolatiu, pe lut loessoid; Stiubieni-Săveni | Aa | 0-10 | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | $5,31 \cdot 10^{-4}$ | $1,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 46 | Cernoziom levigat, pe lut loessoid; Păunești-Adjud | Aa | 0-22 | $1,40 \cdot 10^{-2}$ | $7,08 \cdot 10^{-4}$ | $2,13 \cdot 10^{-4}$ |
| 47 | Cernoziom levigat pe lut loessoid; Vorniceni-Dorohoi | Aa | 0-10 | $2,11 \cdot 10^{-2}$ | $4,27 \cdot 10^{-4}$ | $3,66 \cdot 10^{-4}$ |
| 48 | Cernoziom puternic levigat, podzolit, pe lut loessoid; Ițcani-Suceava | Aa | 0-18 | $1,15 \cdot 10^{-2}$ | $5,62 \cdot 10^{-4}$ | $3,95 \cdot 10^{-4}$ |
| 49 | Cernoziom mediu levigat, pe marnă eocenă; Moara Grecilor-Vaslui | Aa | 0-15 | $1,23 \cdot 10^{-2}$ | $5,52 \cdot 10^{-4}$ | $1,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 50 | Cernoziom propriu-zis, decarbonatat, pe marnă; Perieni-Bîrlad | Aa | 0-19 | $1,32 \cdot 10^{-2}$ | $8,02 \cdot 10^{-4}$ | $4,66 \cdot 10^{-4}$ |
| 51 | Sol brun de pădure, slab podzolit, pe lut loessoid; Păstrăveni-P. Neamț | Aa | 0-20 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | $5,77 \cdot 10^{-4}$ | $3,33 \cdot 10^{-4}$ |
| 52 | Sol brun de pădure, pe lut loessoid; Păunești-Adjud | Aa | 0-16 | $3,36 \cdot 10^{-2}$ | $8,02 \cdot 10^{-4}$ | $2,93 \cdot 10^{-4}$ |
| 53 | Sol cenușiu de pădure, slab podzolit, pe lut loessoid; Bălănești-P. Neamț | A ₀ | 0-20 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | $4,16 \cdot 10^{-4}$ | $3,66 \cdot 10^{-4}$ |
| 54 | Sol brun de pădure, răsturnat prin desfundare, pe loess; Nișcov-Cîndești-Buzău | A | 0-15 | $1,50 \cdot 10^{-2}$ | $2,07 \cdot 10^{-2}$ | $5,00 \cdot 10^{-3}$ |
| 55 | Sol brun de pădure, în tranziție spre cernoziom, pe depozit loessoid; Părăoani-Bacău | Aa | 0-20 | $1,33 \cdot 10^{-2}$ | $7,29 \cdot 10^{-4}$ | $1,23 \cdot 10^{-4}$ |
| 56 | Sol brun de pădure, podzolit, pe depozit loessoid; Părăoani-Bacău | Aa | 0-15 | $1,71 \cdot 10^{-2}$ | $5,98 \cdot 10^{-4}$ | $4,19 \cdot 10^{-4}$ |
| 57 | Sol brun de pădure puternic podzolit, pe depozit loessoid; Răcăciuni-Bacău | Aa | 0-20 | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | $5,62 \cdot 10^{-4}$ | $3,05 \cdot 10^{-4}$ |

Se constată că în cernoziomuri se găsește o cantitate mai mică de Mn, Cu și Co mobil decât în solurile brune de pădure.

În tabelul nr. 4 se dau mediile conținutului formei mobile a acestor elemente în cernoziomuri și în soluri brune de pădure.

Tabelul nr. 4

Conținutul mediu al Mn, Cu și Co mobil în funcție de natura solului

| Solul | Numărul probelor | Conținutul mediu % | | |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | Mn | Cu | Co |
| Cernoziom | 13 | $1,55 \cdot 10^{-2}$ | $5,98 \cdot 10^{-4}$ | $2,56 \cdot 10^{-4}$ |
| Sol brun de pădure | 7 | $1,72 \cdot 10^{-2}$ | $6,14 \cdot 10^{-4}$ | $3,11 \cdot 10^{-4}$ |

Raportînd cantitatea de Mn, Cu și Co mobil la conținutul total a acestor elemente în soluri, se deduce că peste 20% din cantitatea totală se găsește sub formă mobilă.

În tabelul nr. 5 se dau date în legătură cu conținutul procentual de Mn, Cu, și Co mobil.

Tabelul nr. 5

Conținutul procentual al Mn, Cu și Co mobil în soluri

| Profil | Solul | Oriz. | Mn mobil din total % | Cu mobil din total % | Co mobil din total % |
|--------|--------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 38 | Cernoziom | A | 19,55 | 20,80 | 13,60 |
| 39 | " | Aa | 47,14 | 27,50 | 23,17 |
| 40 | " | Aa | 26,27 | 29,75 | 36,72 |
| 41 | " | A | 28,41 | 25,30 | 28,26 |
| 42 | " | Aa | 21,93 | 37,50 | 42,85 |
| 43 | " | Aa | 23,90 | 23,70 | 45,71 |
| 44 | " | Aa | 13,06 | 18,85 | 17,59 |
| 45 | " | Aa | 17,85 | 23,60 | 18,18 |
| 46 | " | Aa | 16,27 | 32,93 | 26,62 |
| 47 | " | Aa | 24,11 | 21,90 | 28,81 |
| 48 | " | Aa | 13,69 | 27,54 | 32,91 |
| 49 | " | Aa | 23,65 | 27,60 | 20,45 |
| 50 | " | Aa | 16,00 | 39,13 | 47,55 |
| 51 | Sol brun de pădure | Aa | 16,20 | 26,22 | 26,85 |
| 52 | " | Aa | 40,72 | 35,64 | 32,92 |
| 53 | " | A ₀ | 18,23 | 19,80 | 34,20 |
| 54 | " | A | 18,29 | 33,82 | 4,90 |
| 55 | " | Aa | 16,62 | 35,38 | 35,25 |
| 56 | " | Aa | 20,85 | 29,02 | 29,71 |
| 57 | " | Aa | 13,96 | 20,07 | 22,10 |

Media conținutului procentual al elementelor sub formă mobilă este : 21,83% Mn, 27,80% Cu și 28,41% Co.

Între media conținutului procentual pentru toate solurile și media pentru cernoziomuri și soluri brune există o foarte mică diferență. Limitele de variație ale conținutului procentual al Mn, Cu și Co sub formă mobilă în solurile cercetate, se situează între : 13,06 și 47,14% Mn, 18,85 și 39,12% Cu și 4,90 și 47,55% Co.

Cele mai mari variații ale conținutului procentual se înregistrează în cazul cernoziomurilor. Semnalăm că cel mai mic conținut procentual de Co mobil se înregistrează în orizontul A al profilului nr. 54 în care se găsește cantitatea cea mai mare de Cu ca urmare a stropirilor repetate cu agenți chimici.

INTERPRETAREA REZULTATELOR.

1. Frecvența conținutului microelementelor.

Pe baza rezultatelor analitice privind conținutul de Mn, Cu și Co total în soluri, s-a stabilit frecvența acestora. În fig. 1 și 2 a fost reprezentată grafic frecvența conținutului de Mn, respectiv de Cu și Co în cernoziomuri. După cum se vede din fig. 1, Mn urmează o distribuție destul de regulată. Cele mai multe cernoziomuri din cele studiate conțin între $7 \cdot 10^{-2}$ și $8 \cdot 10^{-2}\%$ Mn. Numai un număr restrâns de soluri conțin sub $5 \cdot 10^{-2}\%$ Mn și peste $9 \cdot 10^{-2}\%$ Mn.

Maximul frecvenței conținutului de Cu se găsește între $2,00 \cdot 10^{-3}$ și $2,25 \cdot 10^{-3}\%$ Cu iar al conținutului de Co, între $7,5 \cdot 10^{-4}$ și $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

În ambele cazuri numărul de soluri cu un conținut prea diferit de limitele indicate mai sus, este redus. Aceasta arată că în cernoziomurile din zonele cercetate au existat condiții mai mult sau mai puțin identice care au dus la o răspândire regulată a microelementelor fără variații prea mari.

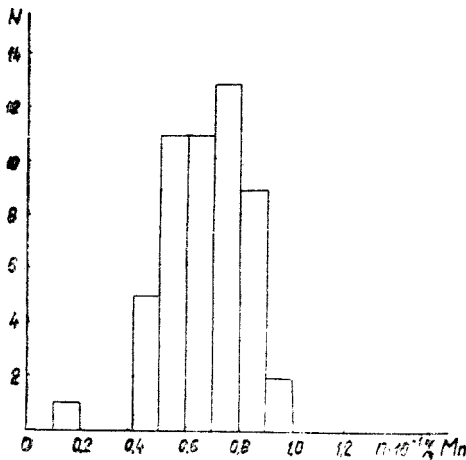


Fig. 1. Frecvența conținutului de Mn în cernoziomuri.

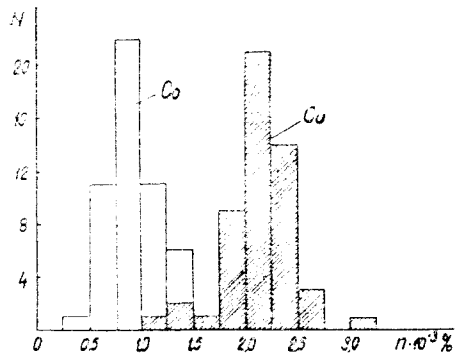


Fig. 2. Frecvența conținutului de Cu și Co în cernoziomuri.

În ceea ce privește distribuția aceluiași microelemente în solurile brune de pădure, se poate evidenția o oarecare deosebire în special în ceea ce privește distribuția cuprului.

În fig. 3 a fost reprezentată frecvența conținutului de Mn în solurile brune de pădure iar în fig. 4, cea a conținutului de Cu și Co în aceleași soluri.

Maximul de frecvență al conținutului de Mn se situează între $6 \cdot 10^{-2}$ și $7 \cdot 10^{-2}\%$ Mn iar cel al conținutului de Co, între $1,0 \cdot 10^{-3}$ și $1,25 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

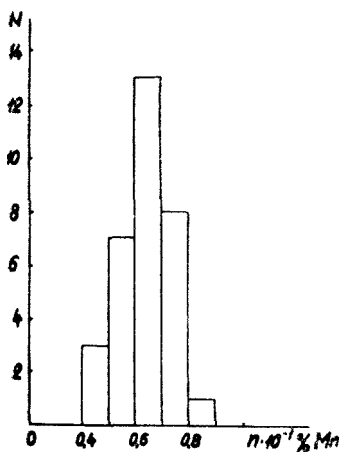


Fig. 3. Frecvența conținutului de Mn în soluri brune de pădure.

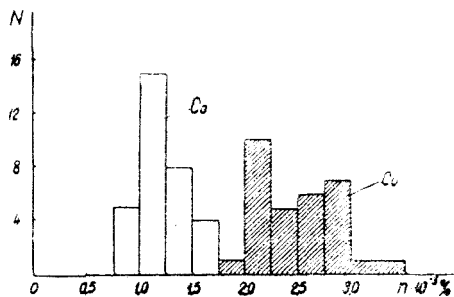


Fig. 4. Frecvența conținutului de Cu și Co în soluri brune de pădure.

Variația frecvenței conținutului de cupru cuprinde un domeniu mai larg, evidențiindu-se două maxime, dintre care, primul între $2 \cdot 10^{-3}$ și $2,25 \cdot 10^{-3}\%$ Cu, este mai bine definit și identic cu cel găsit în cazul cernoziomurilor.

Variația conținutului de cupru al diferitelor soluri în limite mai largi, arată că în solurile brune de pădure procesele de transformare ale solului, ce au loc mai intens sub influența humusului și a microorganismelor, influențează și asupra distribuției unor microelemente.

2. Influența rocii asupra distribuției.

Distribuția microelementelor în soluri este determinată în mare măsură de natura rocii pe care s-au format solurile. Marea majoritate a solurilor cercetate sînt formate pe loessuri și numai două profile (profilele nr. 49 și 50), sînt soluri formate pe marne.

O deosebire evidentă între cantitatea de Mn, Cu și Co în solurile evaluate pe loessuri și cele evaluate pe marne, se observă în cazul cernoziomului format pe marnă eocenă de la Moara-Grecilor (profilul nr. 49).

În cazul acestuia din urmă, se înregistrează cea mai mică cantitate de microelemente, inferioară mult mediei găsite pentru toate solurile cercetate.

Conținutul coborât al microelementelor în acest sol se explică prin aceea că însăși marna pe care s-a format solul a avut inițial o cantitate redusă de microelemente.

În general, depozitele loessoide sînt mai bogate în microelemente, fapt care explică un conținut mai ridicat al acestora din urmă în solurile evoluat pe loessuri.

3. Influența procesului de geneză al solului.

O influență destul de însemnată asupra distribuției microelementelor o are și procesul de formare al solurilor, respectiv transformările complexe ce au loc în sol. Aceste transformări sînt în măsură să modifice conținutul macro- și microcomponentelor, pH-ul, conținutul de humus și prin aceasta să se creeze condiții deosebite de reținere sau de migrare a elementelor.

În tabelul nr. 6 se dau date comparative privind conținutul Mn, Cu și Co în cernoziomuri și soluri brune.

Tabelul nr. 6

Conținutul Mn, Cu și Co în tipuri de soluri diferite

| Solul | Numărul probelor | Conținutul mediu al microelementelor, ‰ | | |
|------------------------|------------------|---|----------------------|----------------------|
| | | Mn | Cu | Co |
| Cernoziomuri | 52 | $6,65 \cdot 10^{-2}$ | $2,11 \cdot 10^{-3}$ | $9,31 \cdot 10^{-4}$ |
| Soluri brune de pădure | 32* | $7,35 \cdot 10^{-2}$ | $2,46 \cdot 10^{-3}$ | $1,11 \cdot 10^{-3}$ |

* Media pentru Cu a fost dedusă din 31 probe

Din datele de mai sus reiese că în solurile brune de pădure se găsește o cantitate mai mare de microelemente decît în cernoziomuri. Atît în cernoziomuri cît și în solurile brune de pădure se observă o concentrare a Mn în orizonturile superioare în care se găsește o cantitate mai mare de humus.

Deși nu există o regularitate perfectă, în mod statistic se poate arăta dependența conținutului de Mn total în funcție de cantitatea de humus. Din fig. 5, se deduce că luînd în considerație media conținutului de Mn pe intervale determinate ale cantității de humus, dependența dintre acestea este reprezentată de o curbă care urcă de la cantități mici spre un conținut mai ridicat de humus.

În profilele luate separat, această dependență este și mai evidentă.

Pentru cantități identice de humus, în solurile brune de pădure se găsește o cantitate mai mare de Mn; punctele reprezentînd probele de soluri brune se situează deasupra curbei.

Atît în cernoziomuri cît și în solurile brune de pădure se remarcă aceeași tendință de concentrare a Cu în orizonturile superioare cu un conținut ridicat de humus.

În cernoziomurile levigate se găsește aproximativ aceeași cantitate de cupru ca și în solurile similare din Oltenia, analizate recent de către N. Băjescu și I. Băjescu [10]. Toate acestea arată că procesele de bioacumulare au jucat un important rol în distribuția microelementelor.

Conținutul de Co este de asemenea mai ridicat în solurile brune de pădure. Din acest punct de vedere, solurile analizate se deosebesc de cele din platforma rusă, unde după cum a arătat recent A. P. Vinogradov [11], cele mai bogate în Co sînt cernoziomurile pentru care

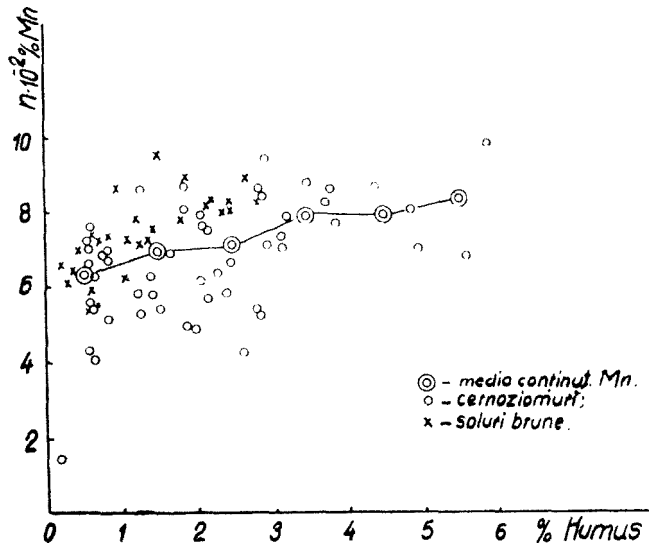


Fig. 5. Variația conținutului de Mn total în funcție de cantitatea de humus al solurilor.

media conținutului de Co ajunge pînă la $1 \cdot 10^{-3} \%$. Numai în puține din solurile analizate se observă tendința de acumulare a cobaltului în orizonturile superioare. De cele mai multe ori cantitate de cobalt din aceste orizonturi este egală sau chiar mai mică ca cea din rocă. În general, în orizontul B al profilelor se constată o acumulare a acestui microelement.

Dintre toate microelementele a căror distribuție a fost cercetată, numai în cazul Co se observă o dependență directă între Co mobil și cel total; la o creștere a conținutului de Co total corespunde o creștere a conținutului de Co mobil.

În ceea ce privește dependența dintre cantitatea microelementelor sub formă mobilă și pH-ul solurilor, din datele obținute nu se poate trage o concluzie precisă.

CONCLUZII

Studiul distribuției Mn, Cu și Co în 20 profile de cernoziomuri și soluri brune de pădure, cea mai mare parte fiind din Moldova, a dus la următoarele concluzii.

1. Conținutul Mn, Cu și Co total în cernoziomuri variază între limitele: $1,50 \cdot 10^{-2}$ și $9,80 \cdot 10^{-2} \%$ Mn, $1,10 \cdot 10^{-3}$ și $3,15 \cdot 10^{-3} \%$ Cu și

$4,80 \cdot 10^{-4}$ și $1,61 \cdot 10^{-3}\%$ Co. Conținutul mediu al acestor microelemente are valorile: $6,65 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,10 \cdot 10^{-3}\%$ Cu și $9,31 \cdot 10^{-4}\%$ Co.

2. Limitele de variație ale conținutului de Mn, Cu și Co în solurile brune de pădure sînt mai restrînse și anume: de la $5,35 \cdot 10^{-2}$ pînă la $9,45 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, de la $1,90 \cdot 10^{-3}$ pînă la $3,30 \cdot 10^{-3}\%$ Cu și de la $8,90 \cdot 10^{-4}$ pînă la $1,56 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

Conținutul mediu al acestorași microelemente în aceste soluri este însă mai ridicat decît în cernoziomuri, avînd valorile: $7,35 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,46 \cdot 10^{-3}\%$ Cu și $1,19 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

3. Cantitatea de Mn, Cu și Co mobil în orizonturile superioare ale profilurilor variază între limitele: $1,15 \cdot 10^{-2}$ și $3,36 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $4,16 \cdot 10^{-4}$ și $8,02 \cdot 10^{-4}\%$ Cu și între $5,00 \cdot 10^{-5}$ și $4,66 \cdot 10^{-4}\%$ Co. Media cantității de Mn, Cu și Co mobil față de cantitatea totală a acestor elemente este reprezentată prin valorile: 21,83% Mn, 27,80% Cu și 28,41% Co.

4. S-au determinat maximele de frecvență ale conținutului total al microelementelor și s-au făcut considerații asupra influenței rocii, a procesului de formare a solurilor ca și a cantității de humus și al pH-ului asupra distribuției microelementelor în profile și în orizonturile acestora.

Academia R. P. R., Filiala Iași

BIBLIOGRAFIE

1. V. Ababi, „Studii și cercet. științ. chimie, Iași”, 9, nr. 1, 35 [1958].
2. V. Ababi, „Studii și cercet. științ. chimie, Iași”, 10, nr. 1, 113 [1959].
3. V. Ababi, „An. șt. Univ. Iași”, s.n. Sect. I, 6, nr. 1, 187 [1960].
4. M. Savul și V. Ababi, „Studii și cercet. științ. chimie, Iași”, 10, nr. 2, 229 [1959].
5. Iu. I. Dobrițkaia, Izd. AN SSSR, Moscova, 1958, p. 67.
6. K. V. Verighina, *Metodi opredeleniia mikroelementov v pochvah i rasteniiakh*. Izd. AN SSSR, Moscova, 1958, p. 6.
7. V. Ababi și D. Afusoaie, „Studii și cercet. științ. chimie, Iași”, 11, nr. 2, 263 [1960].
8. N. P. Belicikova, *Agrohimicheskie metodi issledovaniia pochie*. Izd. AN SSSR, Moscova, 1954, p. 35.
9. I. P. Serdobolski, *Agrohimicheski. metodi issledovaniia pochie*. Izd. AN SSSR, Moscova, 1954, p. 270.
10. N. Băjescu și I. Băjescu, în culegerea „Probleme de biologie și științe agricole”, Acad. R.P.R. București, 1960, p. 301-305.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Mn, Cu и Co В НЕКОТОРЫХ ЧЕРНОЗЕМАХ И СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ МОЛДОВЫ (PНР)

(Резюме)

На основе изучения распределения Mn, Cu и Co в 20 разрезах чернозема и серых лесных почв, большинство из Молдовы, авторы приходят к следующим выводам:

1. Содержание валового Mn, Cu и Co в черноземах колеблется в пределах: от $1,50 \cdot 10^{-2}$ до $9,80 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, от $1,10 \cdot 10^{-3}$ до $3,15 \cdot 10^{-3}\%$ Cu и от $4,80 \cdot 10^{-4}$ до $1,61 \cdot 10^{-3}\%$ Co. Среднее содержание этих микроэлементов в черноземах: $6,65 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,10 \cdot 10^{-3}\%$ Cu и $9,31 \cdot 10^{-4}\%$ Co (табл. Но. 1).

2. Пределы изменения содержания Mn, Cu и Co в серых лесных почвах более узкие, а именно: от $5,35 \cdot 10^{-2}$ до $9,45 \cdot 10^{-2}$ Mn, от $1,90 \cdot 10^{-3}$ до $3,30 \cdot 10^{-3}$ Cu и от $8,90 \cdot 10^{-4}$ до $1,56 \cdot 10^{-3}$ Co.

Среднее содержание микроэлементов в этих почвах больше чем в чернозёмах и имеет следующие значения: $7,35 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,46 \cdot 10^{-3}\%$ Cu и $1,19 \cdot 10^{-3}\%$ Co (табл. Но.2).

3. Количество подвижной формы Mn, Cu и Co в верхних горизонтах разрезов колеблется в пределах: от $1,15 \cdot 10^{-2}$ до $3,36 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, от $4,16 \cdot 10^{-4}$ до $8,02 \cdot 10^{-4}\%$ Cu и от $5,00 \cdot 10^{-5}$ до $4,66 \cdot 10^{-4}\%$ Co.

Среднее количество подвижного Mn, Cu и Co по отношению к валовому содержанию этих микроэлементов — 21,83% Mn, 27,80% Cu и 28,41% Co (табл. Но.3).

Определены максимумы частоты валового содержания микроэлементов (рис. 1—4) и сделаны некоторые соображения о влиянии породы, почвообразовательного процесса, а также содержания гумуса и pH на распределение микроэлементов в почвенных разрезах и горизонтах.

DISTRIBUTION GÉOCHIMIQUE DU Mn, Cu ET Co DANS PLUSIEURS TCHERNOZIOMS ET SOLS BRUNS DE FORÊT DE LA MOLDAVIE (R.P.R.)

(Résumé)

L'étude de la répartition du Mn, Cu et Co dans 20 profils de tchernozioms et sols bruns de forêt (la plupart de la Moldavie, R.P.R.) a permis d'établir ce qui suit :

1. Le contenu du Mn, Cu et Co total dans les tchernozioms varie entre les limites : $1,50 \cdot 10^{-2}$ et $9,80 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $1,10 \cdot 10^{-3}$ et $3,15 \cdot 10^{-3}\%$ Cu, $4,80 \cdot 10^{-4}$ et $1,61 \cdot 10^{-3}\%$ Co. Le contenu moyen de ces microéléments a les valeurs : $6,65 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,10 \cdot 10^{-3}\%$ Cu et $9,31 \cdot 10^{-4}\%$ Co (tableau no. 1).

2. Les limites de la variation du contenu en Mn, Cu et Co total dans les sols bruns de forêt sont plus restreintes. Celles-ci sont les suivantes : $5,35 \cdot 10^{-2}$ — $9,45 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $1,90 \cdot 10^{-3}$ — $3,30 \cdot 10^{-3}\%$ Cu et $8,90 \cdot 10^{-4}$ — $1,56 \cdot 10^{-3}\%$ Co.

Le contenu moyen des mêmes éléments dans ces sols est donc plus élevé que dans les tchernozioms, ayant les valeurs : $7,35 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $2,46 \cdot 10^{-3}\%$ Cu et $1,19 \cdot 10^{-3}\%$ Co (tableau no. 2).

3. Les quantités de Mn, Cu et Co assimilable dans les horizons supérieurs des profils varie entre les limites : $1,15 \cdot 10^{-2}$ — $3,36 \cdot 10^{-2}\%$ Mn, $4,16 \cdot 10^{-4}$ — $8,02 \cdot 10^{-4}\%$ Cu et $5,00 \cdot 10^{-5}$ — $4,66 \cdot 10^{-4}\%$ Co.

La moyenne des quantités de Mn, Cu et Co assimilable en rapport avec la quantité totale de ces microéléments est représentée par les valeurs : 21,83% Mn, 27,80% Cu et 28,41% Co (tableau no. 3).

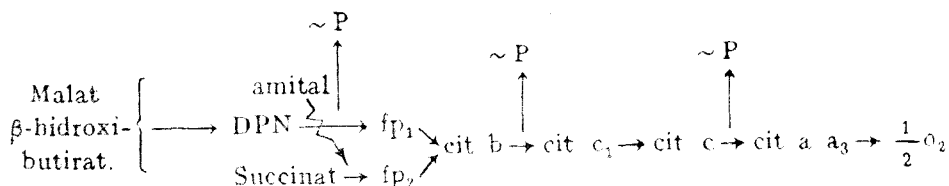
4. Les auteurs ont déterminé les maxima de fréquence pour le contenu total en microéléments (fig. 1—4) et ils ont donné des considérations sur l'influence de la roche, du processus de la formation des sols et aussi de la quantité de substance organique (fig. 5) et du pH sur la distribution des microéléments dans les profils et les horizons.

ASPECTE NOI ALE OXIDĂRII FOSFORILANTE A SUCCINATULUI ÎN MITOCONDRIILE DIN FICAT DE ȘOBOLAN*

de

C. GURBAN și E. CRISTEA

Problema în sine a valorii raportului P/O în mitocondriile din diferite țesuturi animale, părea rezolvată după apariția lucrărilor lui C o p e n - h a v e r și L a r d y în 1952 [1] și C h a n c e și colab. [2], [3]. Schema lanțului respirator și punctele de fosforilare stabilite, sînt cele indicate în schema I.



Cercetările foarte numeroase care s-au făcut ulterior în domeniul fosforilării oxidative cu mitocondrii întregi sau cu fragmente mitocondriale au avut drept scop mai mult clarificarea mecanismelor de generare a legăturilor macroergice, descoperirea de noi componenți ai lanțului respirator, și mai puțin scopul de a determina valoarea maximă posibilă a raportului P/O.

În unele lucrări (apărute în literatură) se menționează cîturi P/O cu valori superioare celor clasice, prevăzute de schema I. Cei care au obținut cîturi P/O mai mari, folosind ca substrat oxidabil succinatul [4], [5] consideră că fenomenul este determinat de oxidarea mai departe a fumaratului rezultat prin dehidrogenarea succinatului. Cercetătorii care obțin cîturi mai mari cu alte substraturi ca : β-hidroxibutirat, ascorbat [6],

* Prescurtările utilizate sînt următoarele: DPN — difosfopiridinnucleotid oxidat; DPNH — difosfopiridinnucleotid redus; ATP — acid adenosintrifosforic; fp — flavoproteine; cit b, cit c₁, c, a, a₃ — seria citocromilor; P₁ — fosfat anorganic; ~P — fosfat macroergic

[7] presupun că este vorba de funcționarea lanțului respirator cu o etapă fosforilantă suplimentară între cit a_3 și oxigen.

Într-o lucrare anterioară [8] (reluând problema citului P/O cu succinat) noi am obținut frecvent cituri P/O superioare lui 2. În lucrarea de față prezentăm unele date din care rezultă că deși oxidarea succinatului dincolo de fumarat nu este exclusă, valorile mari ale citurilor P/O obținute de noi ar putea fi datorite funcționării lanțului respirator cu o etapă de fosforilare suplimentară.

Materiale și metode.

Am lucrat cu mitocondrii izolate din ficatul de șobolan normal. Metoda de izolare și condițiile de incubare sînt descrise în [8]. Consumul de oxigen a fost determinat cu tehnica manometrică Warburg; fosfatul anorganic a fost determinat cu ajutorul metodei Fiske—S barb arow [9]. Proteinele au fost dozate prin metoda biuretului, modificată [10].

Rezultate.

Influența concentrației substratului și a amitatului asupra valorii citului P/O. În cazul incubării mitocondriilor cu succinat în concentrații de 10 mM, timp de 20 minute, citurile P/O au o valoare medie de 2,2, așa cum rezultă din tabloul I și II. Această valoare crescută a raportului P/O putea fi datorită unei interferențe cu oxidarea fosforilantă a DPNH-ului, rezultat din oxidarea malatului, așa cum susțin Greengard și colab. [5]. Considerînd că o creștere a concentrației succinatului ar împiedica oxidarea malatului, am făcut determinări de cituri P/O la concentrații ale substratului de 3 ori mai mari (30 mM). Rezultatele obținute sunt menționate în tabelul I (partea II). După

Tabelul nr. 1

Influența concentrației substratului asupra valorii raportului P/O

Mediul de incubație cuprinde: 30 μ moli fosfat de potasiu, pH 7,4, 0,06 μ moli citocrom C, 20,1 μ moli zaharoză, 30 sau 90 μ moli succinat și 0,5 ml suspensie de mitocondrii în compartimentul principal; 99 μ moli glucoză și 0,3 ml hexokinază în diverticul. Volum final 3 ml. În fîntina centrală se adaugă 0,2 ml KOH 10 %. Timp de incubație 20 min.; temperatura 25 C°.

| Nr. experienței | Succinat 10 mM | | | Succinat 30 mM | | |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|------|--------------------------|---------------------------|------|
| | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O |
| 1 | 10,16 | 4,75 | 2,14 | 10,68 | 6,21 | 1,72 |
| 2 | 10,88 | 4,73 | 2,30 | 9,43 | 4,60 | 2,05 |
| 3 | 12,38 | 5,53 | 2,24 | 10,57 | 5,94 | 1,78 |
| 4 | 11,91 | 5,70 | 2,09 | 10,24 | 5,92 | 1,73 |
| 5 | 10,21 | 4,40 | 2,32 | 13,66 | 7,63 | 1,79 |
| 6 | 8,93 | 4,83 | 1,85 | 13,97 | 9,25 | 1,51 |
| 7 | 11,37 | 4,89 | 2,32 | 14,01 | 7,89 | 1,77 |
| 8 | 12,55 | 5,54 | 2,26 | 17,15 | 9,07 | 1,89 |
| 9 | 13,92 | 5,17 | 2,69 | 14,51 | 9,54 | 1,52 |
| Medii | 11,36 | 5,06 | 2,24 | 12,69 | 7,33 | 1,73 |

cum se vede citurile P/O scad la valori sub 2, cu o valoare medie de 1,73. Această scădere are loc pe seama creșterii consumului de oxigen, cu cca 45%. Consumul de fosfat anorganic crește însă numai cu cca. 12%, ca și când creșterea concentrației substratului ar determina o stimulare mai marcată a respirației decât a fosforilării. S-ar părea că influența concentrației succinatului este mai complexă decât apare la o analiză sumară, astfel că ea nu constituie o dovadă foarte sigură în sprijinul ipotezei interferenței celor două sisteme.

Pe baza aceleiași idei, a suprapunerii celor două sisteme fosforilante am folosit, în experiențele menționate în tabelul 2, amitalul. Acesta, în concentrație de 1 mM, blochează transferul de hidrogen între DPN

Tabelul nr. 2

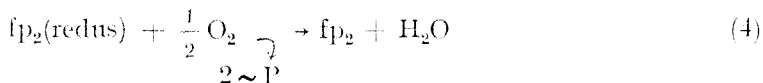
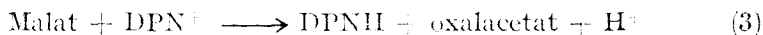
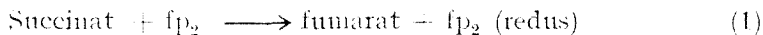
Influența amitalului asupra valorii raportului P/O

Mediul de incubație cuprinde 30 μ moli succinat și 3 μ moli amital în unele experiențe; ceilalți reactivi ca în tabelul 1. Timp de incubație 20 min., temperatura 25°C

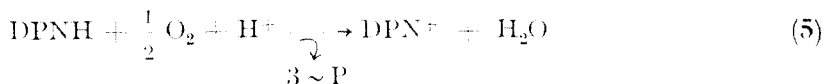
| Nr. experienței | Succinat 10 mM | | | Succinat 10 mM + amita 1 mM | | |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|---------------------------|------|
| | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O |
| 1 | 14,90 | 6,41 | 2,32 | 11,96 | 6,87 | 1,74 |
| 2 | 13,92 | 6,16 | 2,25 | 12,65 | 6,50 | 1,94 |
| 3 | 12,54 | 5,75 | 2,18 | 9,90 | 6,19 | 1,59 |
| 4 | 17,38 | 8,25 | 2,10 | 13,49 | 7,40 | 1,80 |
| 5 | 11,11 | 5,05 | 2,20 | 8,06 | 4,27 | 1,89 |
| 6 | 11,88 | 5,53 | 2,14 | 7,25 | 4,62 | 1,56 |
| 7 | 10,32 | 4,54 | 2,27 | 6,53 | 3,95 | 1,65 |
| 8 | 9,42 | 4,82 | 1,95 | 5,48 | 3,83 | 1,43 |
| Medii | 12,68 | 5,81 | 2,18 | 9,41 | 5,45 | 1,72 |

și flavoproteine (vezi schema 1). În aceste experiențe citul P/O scade la valori sub 2, în medie 1,72. Micșorarea valorii citului P/O se face pe seama scăderii fosfatului esterificat cu cca. 25%. Consumul de oxigen scade cu numai 6%.

Toate aceste date pledează în favoarea ipotezei că atunci când se obțin, cu succinat, cituri P/O cu valori mai mari decât 2, aceasta este o consecință a oxidării fumaratului — prin malat — pînă la oxalacetat, așa cum consideră de altfel și alți cercetători [4], [5] care au mai obținut cituri P/O mai mari decât 2 cu succinat. Secvența reacțiilor ar fi:



cu un cit de fosforilare cu valoarea 2.



cu un cît de fosforilare cu valoarea 3.

Prin urmare oxidarea succinatului pînă la oxalacetat ar duce la un cît P/O cu valoare maximă de 2,5, ca o consecință a suprapunerii în măsură egală a reacțiilor 4 și 5.

Variația valorii cîtului P/O cu timpul de incubație. Este de așteptat ca contribuția relativă a reacției 4 și a reacției 5 să se modifice în timp în favoarea celei din urmă datorită acumulării în sistem a fumaratului și a malatului. Valoarea raportului P/O ar trebui să crească cu timpul sau să se mențină cel puțin constantă. Pentru a verifica această ipoteză am determinat cîturile P/O la diferite timpuri de incubație (de la 5 la 30 minute). Rezultatele obținute sunt date în tabelul 3. Pentru probele incubate pînă la 8 minute cîturile P/O au valori foarte mari,

Tabelul nr. 3

Influența timpului de incubare asupra valorii cîtului P/O

Mediul de incubație ca în tabelul 1; succinat 30 μ moli. Temperatura 25 °C.

| Nr. experienței | Timp de incubare în minute | | | | | |
|-----------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| | 6-8 | 13 | 18 | 23 | 27 | 30 |
| 1 | 2,98 | 2,39 | 2,16 | 2,00 | — | 1,79 |
| 2 | 3,31 | 2,51 | 2,18 | 2,15 | 1,98 | 1,81 |
| 3 | 2,71 | 2,14 | — | 2,00 | — | 1,79 |
| 4 | 2,59 | 2,87 | 2,18 | 2,17 | 2,03 | — |
| 5 | 2,47 | 2,25 | 2,25 | 1,99 | 1,90 | — |
| 6 | 2,35 | 2,29 | 2,16 | 2,07 | 1,60 | — |
| 7 | 2,95 | 2,53 | 2,50 | 2,18 | — | — |
| 8 | 3,26 | 2,23 | 2,45 | 2,42 | — | — |
| 9 | 3,28 | 2,31 | 2,28 | 2,12 | — | — |
| 10 | 3,25 | 2,45 | 2,26 | 2,19 | — | — |

cele mai multe în jur de 3. Pe măsură ce timpul de incubare crește se constată o scădere a valorii cîturilor P/O. După cca. 20 minute de incubare ele au valori egale cu cele menționate anterior și anume 2,2. La timpuri de incubare de peste 20 de minute cîturile ajung la valori sub 2.

Scăderea cu timpul a valorii cîtului P/O se datorește micșorării vitezei de captare a fosfatului anorganic, în timp ce viteza consumului de oxigen rămîne liniară așa cum rezultă limpede din graficul din figura 1. Se vede că în primele 8 minute avem de-a face cu o captare masivă de fosfat anorganic. Viteza esterificării fosfatului scade apoi treptat.

Influența decuplanților și a anaerobiozei asupra captării fosfatului anorganic. Pentru a verifica dacă captarea masivă de fosfat anorganic din primele minute (care este de fapt factorul hotărîtor pentru creșterea cîtului P/O la valori peste 2), este un fenomen implicat în procesul

de fosforilare oxidativă, am făcut incubări la diferite timpuri în prezență de 2,4-dinitrofenol, cianură de potasiu și în anaerobioză. Rezultatele unor experiențe de acest tip sînt menționate în tabelul 4. 2,4-Dinitrofenolul (0,05 mM), decuplantul tipic al fosforilării oxidative,

Tabelul nr. 4

Influența 2,4-dinitrofenolului, cianurii de potasiu și anaerobiozei asupra raportului P/O

Mediul de incubație ca în tabelul 1. Succinat 30 μ moli; Temperatura 25°C.

| Adausuri | 8 minute | | | 13 minute | | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----|--------------------------|---------------------------|-----|
| | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O | ΔP μ moli | ΔO μ atomi | P/O |
| 2,4-Dinitrofenol 0,05 mM | +1,4 | 1,60 | 0,0 | +1,0 | 3,06 | 0,0 |
| KCN 1 mM | +0,9 | 0,0 | 0,0 | +0,9 | 0,0 | 0,0 |
| Anaerobioză | +0,8 | — | 0,0 | +0,8 | — | 0,0 |

abolește complet captarea de fosfat anorganic din mediu la toate timpurile de incubație. Cianura de potasiu (1 mM), inhibitor al transportului de electroni, și anaerobioza, de asemenea inhibă total captarea de fosfat.

În cazul incubării mitocondriilor fără substrat nu s-a observat nici consum de oxigen, nici captare de fosfat anorganic din mediu.

Toate aceste experiențe exclud alte mecanisme de esterificare a fosfatului anorganic, în afara celor implicate în fosforilarea oxidativă.

Fenomenul acesta de captare a fosfatului anorganic cu o viteză crescută în primele minute de incubare s-a observat și cu alte substraturi (glutamat, α -cetoglutarat), în timp ce consumul de oxigen rămânea linear.

Discuția rezultatelor.

Valorile peste 2 ale cîtului de fosforilare determinat experimental cu succinat ca substrat pun două probleme: (1) dacă succinatul este oxidat numai pînă la fumarat sau dacă și acesta este oxidat mai departe

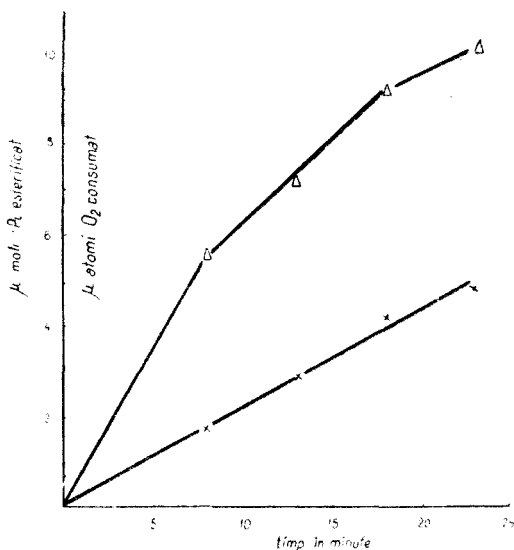


Fig. 1. Variația în timp a consumului de oxigen și a esterificării fosfatului anorganic. (Experiența 9 din tabelul 3)*.

* Mediul de incubație ca în tabelul nr. 1. Succinat 30 μ moli; temperatura 25°C. Cupele au fost scoase din baie la timpurile indicate. Reacția a fost oprită cu 1 ml acid tricloroacetic 20%.

la oxalacetat, și (2) dacă lanțul respirator funcționează cu o etapă fosforilantă suplimentară situată dincolo de citocromul b.

Citurile P/O determinate în prezența amitalului sau cu concentrații mari de succinat sînt totdeauna mai mici decît cele obținute fără amital sau cu concentrații mai mici de substrat (chiar dacă în condițiile din urmă s-au obținut cituri inferioare lui 2). Aceasta arată că într-o anumită măsură valorile citului P/O cu succinat sînt determinate și de intervenția sistemului fosforilant al DPNH-ului.

În unele din experiențele noastre am obținut cituri P/O cu valori mai mari decît 2,5. Am mai constat de asemenea că aproape în mod constant valorile citurilor scad în timp. Nici unul din aceste aspecte nu poate fi interpretat numai din punctul de vedere al suprapunerii reacției (4) și (5). Admițînd că se transformă în oxalacetat întreaga cantitate de fumarat, apărut prin dehidrogenarea succinatului și că DPNH-ul rezultat ar fi oxidat fosforilant în totalitate, citurile P/O încă nu pot avea valori mai mari decît 2,5. Or, în experiențele noastre am obținut cituri P/O cu valori sensibil mai mari decît 2,5. Scăderea în timp a acestor valori pare incompatibilă cu oxidarea fumaratului la oxalacetat. Pe măsură ce timpul de incubare crește ar trebui să crească și contribuția fosforilării legate de oxidarea DPNH-ului.

Micșorarea valorilor citului P/O în timp a mai fost observată printre alții și de K r e b s și colab. [11]. Pentru determinarea valorii citului P/O ei folosesc însă o metodă indirectă. Si anume, evaluează numărătorul din expresia citului de fosforilare prin reacția de schimb $\text{ATP}^{32}\text{P}_i$. Cu preparate din mușchi de piept de porumbel și din inimă de oaie găsesc valori peste 2 pentru citul P/O cu succinat, valori care scad în timp. W h i t t a m și colab. [12] utilizînd de asemenea reacția de schimb $\text{ATP}^{32}\text{P}_i$, ajung la concluzia că scăderea în timp a citului P/O nu este datorită micșorării capacității de fosforilare, așa cum considera K r e b s [11], ci că de fapt este vorba de intervenția încorporării fosfatului radioactiv și în poziția β din ATP, care se face cu viteză scăzută.

Metoda utilizată de acești autori pentru stabilirea citului P/O este însă discutabilă. L ö w și colab. [13] susțin că reacția de schimb $\text{ATP}^{32}\text{P}_i$ nu este repartizată în mod identic asupra tuturor etapelor de fosforilare din lanțul respirator, ci privește în special regiunea flavoproteinelor. În lucrări recente [14, 15] se ajunge la concluzia că reacția de schimb ATP-P_i nu este legată direct de procesele de fosforilare din lanțul respirator. În experiențele noastre scăderea în timp a valorilor citului P/O a fost observată prin determinarea directă a captării de fosfat anorganic din mediu, astfel că nu poate fi vorba decît de reacții implicate direct în fosforilarea oxidativă. Că această captare este un proces oxidativ rezultă și din datele obținute în prezență de decuplanți ai fosforilării, sau de inhibitori ai transportului de electroni.

Valorile citului P/O mai mari decît 2 obținute cu succinat de alți autori, au fost privite numai prin prisma suprapunerii oxidării succinatului cu cea a fumaratului. Datele prezentate de noi sugerează însă că pot fi implicate și alte reacții. Cea mai simplă explicație a acestor date ar fi aceea a existenței unei etape de fosforilare suplimentare între

citocromul b și oxigen. Această ipoteză este sprijinită de faptul că și cu alte substraturi, la care reacția de oxidare are loc într-o singură etapă, s-au obținut cîturi cu valori superioare celor prevăzute de schema [1]. Dallam și Howard [7] obțin cu β -hidroxibutirat și ascorbat, iar Ramirez și Mujica [8] cu ascorbat, cîturi P/O care depășesc sensibil valoarea 3, respectiv 1. Ambele grupuri de cercetători susțin că există încă o etapă de fosforilare situată între citocromul a și oxigen.

Institutul de medicină și farmacie București

BIBLIOGRAFIE

1. J. H. Copenhaver, H. A. Lardy, „J. biol. Chem.”, **195**, 225 [1952].
2. B. Chance, G. R. Williams, „Adv. Enzymol.”, **17**, 65 [1956].
3. B. Chance, G. Hollunger, „J. biol. Chem.”, **236**, 1562 [1961].
4. R. E. Beyer, R. D. Kennison, „Arch. Biochem. Biophys.”, **84**, 63 [1959].
5. P. Greengard, K. Minnaert, E. C. Slater, J. Betel, „Biochem. J.”, **73**, 637 [1959].
6. R. D. Dallam, R. B. Howard, „Biochim. Biophys. Acta”, **37**, 188 [1960].
7. J. Ramirez, A. Mujica, „Fed. Proc.”, **20**, 49 [1961].
8. C. Gurban, E. Cristea, „Studii cercet. biochim.”, **4**, 551 [1961].
9. C. H. Fiske, Y. Subbarow, „J. Biol. Chem.”, **66**, 375 [1925].
10. E. E. Jacobs, M. Jacob, „J. Biol. Chem.”, **223**, 147 [1956].
11. H. A. Krebs, A. Ruffo, M. Johnson, L. Eggleston, R. Hems, „Biochem. J.” **54**, 107 [1953].
12. R. Whittam, W. Bartley, G. Webber, „Biochem. J.”, **59**, 590 [1955].
13. H. Löw, P. Siekevitz, L. Ernster, O. Lindberg, „Biochim. Biophys. Acta”, **29**, 392 [1958].
14. B. Chance, B. Hagihara, Congresul V. Biochimie Moscova, 1961. *Symposium: Intracellular respiration: phosphorylating and non-phosphorylating reactions.*
15. G. Webster, „Biochem. Biophys. Res. Com.”, **7**, 245 [1962].

НОВЫЕ ВИДЫ ФОСФОРИЛИРУЮЩЕГО ОКИСЛЕНИЯ СУКЦИНАТА В МИТОХОНДРИЯХ ИЗ КРЫСИНОЙ ПЕЧЕНИ

(Резюме)

Показано, что митохондрии из крысиной печени могут окислять сукцинат с отношением фосфорилирования 2,17, в среднем, — значение больше, чем теоретическое значение, допущенное для этого субстрата. В больших концентрациях субстрата (30 мМ) значение отношения снижается до 1,78; в присутствии амтала (5-этил-5-изоамил-барбитуровой кислоты) снижается до 1,71. Было также изучено влияние инкубационного времени на значение отношения фосфорилирования. Данные опыты доказывают, что в первые минуты инкубации эстерификация фосфата имеет место с большой скоростью, снижающейся затем в последующие 10—25 минут; скорость расхода кислорода не изменяется параллельно со скоростью эстерификации фосфата, что определяет во времени постепенное снижение значения отношения фосфорилирования, от значений около 3, в первые 5 минут, до значений ниже чем 2, в последующие минуты.

ASPECTS NOUVEAUX DE L'OXYDATION PHOSPHORYLANTE DU SUCCINATE
DANS LES MITOCHONDRIES DU FOIE DE RAT

(R é s u m é)

Les auteurs montrent que les mitochondries du foie de rat peuvent oxyder le succinate avec un quotient moyen de phosphorylation de 2,17, valeur supérieure à la valeur théorique admise pour ce substrat. Pour des concentrations plus fortes de substrat (30 mM) la valeur du quotient s'abaisse jusqu'à 1,78; en présence de l'amytale (acide 5-éthyl-5 isoamyl-barbiturique) il descend à 1,71.

On a étudié aussi l'influence du temps d'incubation sur la valeur du quotient de phosphorylation. Ces expériences prouvent que, dans les premières minutes d'incubation, l'estérification du phosphate a lieu avec une vitesse plus grande, qui diminue ensuite dans les 10-25 minutes suivantes; la vitesse de consommation d'oxygène ne varie pas parallèlement à celle de l'estérification du phosphate, ce qui détermine une baisse graduelle de la valeur du quotient de phosphorylation dans le temps, à partir de valeurs voisines de 3 dans les 5 premières minutes jusqu'à des valeurs inférieures à 2 dans les minutes suivantes.

STUDIUL SISTEMULUI ACID ACRILIC-APĂ-SOLVENT ORGANIC

de

V. ABABI și GH. MIHĂILĂ

Multiplele utilizări pe care le-a căpătat în ultimul timp acidul acrilic și derivații acestuia, mai ales sub formă polimerizată, au crescut interesul și totodată necesitatea cunoașterii comportării acestuia în diferite condiții. Studiul proprietăților acestuia este de mare importanță și pentru perfecționarea metodelor de obținere a acidului în stare pură ca și pentru eventuala lui recuperare din soluții diluate, în condițiile industriale.

În fine, semnalăm că obținerea pe baza acidului acrilic a polielectroliților utilizați pentru îmbunătățirea structurii solurilor și ca agenți de aglomerare a nărilor, va deschide noi și largi perspective de folosire a acidului acrilic și a derivaților acestuia în economia națională.

După cât ne este cunoscut, în literatură nu se găsește date cu privire la studiul sistemelor ternare cu acid acrilic, date care nu sînt lipsite de interes pentru practica industrială.

În vederea completării cunoștințelor cu aceste date, în prezenta lucrare am supus studiului cîteva sisteme ternare conținînd acid acrilic, apă și un solvent organic. Ca solvenți organici au fost folosiți: alcoolii izobutirici, izoamilici și hexilici, benzenul, toluenul și n-hexanul.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Studiul sistemelor ternare conținînd acid acrilic s-a referit la: determinarea solubilității reciproce a componentilor precum și la distribuția acidului acrilic între fazele lichide la echilibru. Pe baza datelor referitoare la distribuția acidului acrilic, s-au construit liniile de legătură, curba conjugată ca și punctul critic al solubilității. În cazul sistemului acid acrilic-apă-alcool hexilic, la care se obține cel mai ridicat coeficient de repartiție al acidului în cele două faze lichide s-a cercetat și influența NaCl asupra repartiției acestuia din urmă.

Cercetările s-au efectuat folosind acid acrilic stabilizat cu p-metoxifenol. Pentru îndepărtarea stabilizatorului s-a utilizat metoda distilării

la presiune scăzută, de 16 mm col.Hg. Acidul astfel obținut a avut următoarele caracteristici: $d_4^{25} = 1,054$ și $n_D^{25} = 1,4191$. Solvenții organici întrebunțați în sistemele cercetate au fost din cei pentru analiză având constantele fizice corespunzătoare datelor din literatură.

Determinarea solubilității reciproce ca și distribuția acidului acrilic la echilibru, s-au făcut la temperatura de 25°C, menținută constantă cu o variație de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Rezultatele privind conținutul componentelor au fost exprimate în procente de greutate.

1. Solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului acid acrilic-apă-solvent.

Una din principalele caracteristici ale unui sistem ternar o constituie solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului. Pentru determinarea acesteia s-a folosit metoda turbidimetrică descrisă în lucrările anterioare [1] și [2].

După această metodă, amestecuri determinate a doi componente erau menținute la temperatură constantă timp de 20 minute, după care s-au titrat cu cel de al treilea component, menținut la aceeași temperatură, pînă la apariția turbulenței. Pentru a evita eventuale erori provenite din variația temperaturii în timpul determinării, pentru titrare s-au folosit biurete speciale care în tot timpul operației au fost ținute în apă a cărei temperatură s-a menținut constantă.

În cazul sistemelor cu toluen și n-hexan, amestecurilor ternare omogene aflate la punctul de stratificare li s-a determinat indicele de refracție, n_D^{25} , folosindu-se pentru aceasta un refractometru Abbé. Indicele de refracție a fost folosit ulterior pentru determinarea pe cale grafică a compoziției soluțiilor stratificate, la echilibru.

Datele privitoare la solubilitatea reciprocă a componentelor în diferite sisteme cu acid acrilic sînt prezentate în tabelul nr.1.

Tabelul nr. 1

Solubilitatea reciprocă a componentelor în sistemul acid acrilic-apă-solvent organic, la temperatura de 25°C.

a) Sistemul: acid acrilic-apă-alcool izobutilic

| acid acrilic | apă | solvent | acid acrilic | apă | solvent |
|--------------|------|---------|--------------|------|---------|
| 0,0 | 90,7 | 9,3 | 24,2 | 44,7 | 31,1 |
| 4,3 | 86,8 | 8,9 | 25,1 | 39,2 | 35,7 |
| 10,6 | 79,7 | 9,7 | 24,9 | 34,5 | 40,6 |
| 11,3 | 78,8 | 9,8 | 25,0 | 34,7 | 40,8 |
| 16,2 | 71,4 | 12,4 | 23,8 | 29,8 | 46,4 |
| 15,9 | 70,3 | 13,8 | 29,1 | 27,2 | 50,9 |
| 17,4 | 68,5 | 14,1 | 17,3 | 23,2 | 59,5 |
| 18,2 | 64,3 | 17,5 | 14,2 | 21,2 | 64,7 |
| 19,9 | 58,9 | 21,2 | 7,9 | 19,0 | 73,1 |
| 22,8 | 50,8 | 26,4 | 0,0 | 17,3 | 82,7 |

Continuarea tabelului nr. 1

b) Sistemul : acid acrilic-apă-alcool izoamilic

| acid acrilic | apă | solvent | acid acrilic | apă | solvent |
|--------------|------|---------|--------------|------|---------|
| 0,0 | 97,6 | 2,4 | 36,7 | 32,3 | 31,0 |
| 7,3 | 90,1 | 2,6 | 36,7 | 29,3 | 34,0 |
| 13,2 | 83,9 | 2,9 | 35,5 | 23,4 | 41,1 |
| 17,9 | 78,3 | 3,8 | 33,8 | 21,8 | 44,4 |
| 22,6 | 71,1 | 6,3 | 32,8 | 20,2 | 47,0 |
| 26,2 | 64,2 | 9,6 | 30,2 | 16,8 | 53,0 |
| 28,8 | 58,4 | 12,8 | 27,1 | 16,3 | 56,6 |
| 31,2 | 51,1 | 17,7 | 24,3 | 14,6 | 61,1 |
| 32,9 | 48,0 | 19,1 | 20,4 | 13,2 | 66,4 |
| 33,8 | 45,6 | 20,6 | 17,1 | 11,6 | 71,3 |
| 35,0 | 41,5 | 23,5 | 12,2 | 11,2 | 76,6 |
| 34,2 | 52,4 | 16,4 | 6,8 | 10,0 | 83,2 |
| 35,8 | 38,1 | 26,1 | 0,0 | 9,0 | 91,0 |
| 36,5 | 34,7 | 28,8 | | | |

c) Sistemul : acid acrilic-apă-alcool hexilic

| | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|
| 0,0 | 99,8 | 0,2 | 40,4 | 23,8 | 35,8 |
| 7,2 | 92,3 | 0,5 | 39,3 | 21,4 | 39,4 |
| 13,8 | 85,5 | 0,7 | 38,3 | 19,4 | 42,3 |
| 20,2 | 78,7 | 1,1 | 36,4 | 17,9 | 45,7 |
| 25,5 | 72,1 | 2,4 | 34,7 | 16,6 | 48,7 |
| 30,1 | 64,5 | 5,4 | 32,4 | 14,8 | 52,8 |
| 33,0 | 58,2 | 8,8 | 29,8 | 13,6 | 56,6 |
| 34,9 | 53,2 | 11,9 | 26,5 | 12,2 | 61,3 |
| 36,6 | 48,6 | 14,8 | 22,4 | 11,0 | 66,6 |
| 38,8 | 42,4 | 18,8 | 17,3 | 9,7 | 73,0 |
| 40,7 | 36,0 | 23,3 | 11,8 | 8,8 | 79,4 |
| 41,4 | 28,4 | 30,2 | 7,7 | 8,1 | 84,2 |
| 40,9 | 25,9 | 33,2 | 0,0 | 7,2 | 92,8 |

d) Sistemul : acid acrilic-apă-benzen

| | | | | | |
|------|------|------|------|------|-----|
| 0,0 | 0,6 | 99,4 | 55,7 | 35,2 | 9,1 |
| 11,3 | 0,7 | 88,0 | 55,0 | 36,4 | 8,6 |
| 16,9 | 0,8 | 82,3 | 54,1 | 38,1 | 7,8 |
| 21,8 | 1,2 | 77,0 | 53,4 | 39,1 | 7,5 |
| 25,7 | 1,5 | 72,8 | 51,7 | 41,9 | 6,4 |
| 32,2 | 2,0 | 65,8 | 49,6 | 45,1 | 5,3 |
| 37,8 | 3,2 | 59,0 | 48,5 | 46,3 | 5,3 |
| 42,7 | 5,4 | 51,9 | 46,7 | 49,0 | 4,3 |
| 45,6 | 7,3 | 47,1 | 44,5 | 52,0 | 3,2 |
| 49,2 | 9,6 | 41,2 | 41,8 | 55,0 | 3,2 |
| 51,5 | 12,8 | 35,7 | 39,6 | 57,7 | 2,7 |
| 54,0 | 16,0 | 30,0 | 37,3 | 60,5 | 2,2 |
| 55,1 | 17,8 | 27,1 | 34,1 | 64,2 | 1,7 |
| 56,0 | 20,0 | 24,0 | 30,5 | 68,0 | 1,5 |
| 56,9 | 20,4 | 22,7 | 26,7 | 72,0 | 1,3 |
| 57,0 | 23,0 | 20,0 | 23,3 | 75,5 | 1,2 |
| 57,9 | 24,9 | 17,2 | 18,5 | 80,3 | 1,2 |
| 57,0 | 31,6 | 11,4 | 13,1 | 85,8 | 1,1 |
| 56,5 | 32,5 | 11,0 | 7,1 | 91,8 | 1,0 |
| 56,3 | 35,5 | 10,2 | 0,0 | 99,3 | 0,7 |

Continuarea tabelului nr. 1

e) Sistemul : acid acrilic-apă-toluen

| acid acrilic | apă | solvent | indice de refracție | acid acrilic | apă | solvent | indice de refracție |
|--------------|-------|---------|---------------------|--------------|------|---------|---------------------|
| 0,0 | 100,0 | 0,0 | 1,3330 | 61,3 | 18,6 | 20,1 | 1,4250 |
| 10,6 | 89,0 | 0,4 | 1,3451 | 59,5 | 15,7 | 24,8 | 1,4298 |
| 20,7 | 78,7 | 0,6 | 1,3565 | 57,3 | 13,1 | 29,6 | 1,4314 |
| 28,4 | 70,8 | 0,8 | 1,3650 | 55,9 | 11,7 | 32,4 | 1,4370 |
| 37,2 | 61,8 | 1,0 | 1,3745 | 53,4 | 9,1 | 37,5 | 1,4424 |
| 45,0 | 54,9 | 2,1 | 1,3830 | 49,5 | 6,6 | 43,9 | 1,4516 |
| 51,8 | 44,5 | 3,7 | 1,3928 | 43,0 | 3,5 | 53,5 | 1,4581 |
| 54,3 | 41,2 | 4,5 | 1,3961 | 43,1 | 3,5 | 53,4 | 1,4586 |
| 58,5 | 34,5 | 7,0 | 1,4040 | 33,7 | 1,7 | 64,6 | 1,4671 |
| 60,3 | 30,8 | 8,9 | 1,4081 | 27,8 | 1,0 | 71,2 | 1,4719 |
| 61,5 | 27,3 | 11,2 | 1,4121 | 20,1 | 0,6 | 79,3 | 1,4783 |
| 62,0 | 24,7 | 13,3 | 1,4167 | 12,4 | 0,0 | 87,6 | 1,4843 |
| 62,0 | 21,7 | 16,3 | 1,4193 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 1,4930 |

f) Sistemul : acid acrilic-apă-n-hexan

| | | | | | | | |
|------|------|------|--------|------|-----|-------|--------|
| 0,0 | 100 | 0,0 | 1,3339 | 78,8 | 8,0 | 13,2 | 1,4095 |
| 11,1 | 88,9 | 0,0 | 1,3458 | 77,4 | 6,9 | 15,7 | 1,4080 |
| 20,3 | 79,7 | 0,0 | 1,3559 | 74,4 | 5,6 | 20,0 | 1,4061 |
| 27,6 | 72,4 | 0,0 | 1,3631 | 68,9 | 4,2 | 26,9 | 1,4001 |
| 33,6 | 66,4 | 0,0 | 1,3695 | 67,3 | 3,7 | 29,0 | 1,4013 |
| 38,9 | 61,1 | 0,0 | 1,3749 | 63,6 | 3,3 | 33,1 | 1,4121 |
| 42,9 | 56,5 | 0,6 | 1,3790 | 62,3 | 2,7 | 35,0 | 1,3968 |
| 49,5 | 49,0 | 1,5 | 1,3858 | 59,5 | 2,4 | 38,1 | 1,3930 |
| 54,9 | 43,4 | 1,7 | 1,3910 | 55,2 | 1,8 | 43,0 | 1,3918 |
| 59,0 | 39,2 | 1,8 | 1,3950 | 49,2 | 1,0 | 49,8 | 1,3892 |
| 62,3 | 35,9 | 1,8 | 1,3980 | 45,8 | 0,9 | 53,3 | 1,3873 |
| 68,0 | 30,0 | 2,0 | 1,4034 | 41,6 | 0,4 | 58,0 | 1,3860 |
| 72,0 | 25,8 | 2,2 | 1,4070 | 35,8 | 0,0 | 64,2 | 1,3830 |
| 74,4 | 22,8 | 2,8 | 1,4083 | 31,1 | 0,0 | 68,9 | 1,3811 |
| 75,9 | 20,6 | 3,5 | 1,4106 | 25,3 | 0,0 | 74,7 | 1,3794 |
| 78,3 | 17,4 | 4,3 | 1,4125 | 19,6 | 0,0 | 80,4 | 1,3780 |
| 80,5 | 10,8 | 8,7 | — | 12,6 | 0,0 | 87,4 | 1,3759 |
| 80,0 | 9,6 | 10,4 | — | 7,6 | 0,0 | 92,4 | 1,3748 |
| 79,5 | 8,7 | 11,8 | 1,4120 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 1,3735 |

Pe baza datelor de mai sus în fig. 1 s-au construit curbe ale solubilității reciproce, folosind pentru aceasta reprezentarea grafică într-o diagramă triunghiulară.

Analizând curbele din fig. 1 se constată că solubilitatea este dependentă de natura solventului. Domeniul cuprins între curba solubilității și latura de jos a triunghiului, domeniu în care are loc formarea a două faze lichide deosebite, crește de la sistemul cu alcool izobutolic spre cel cu n-hexan în ordinea : alcool izobutolic < alcool izoamilic < alcool hexilic < benzen < toluen < n-hexan.

În cazul sistemelor cu alcooli domeniul eterogen crește o dată cu creșterea greutateii moleculare a alcoolului.

După cum se constată, sistemul cu n-hexan oferă cele mai largi limite de concentrație ale acidului acrilic între care are loc stratificarea, fapt care

poate prezenta interes pentru rezolvarea problemelor de extracție a acidului acrilic din mediu apos.

În timp ce în cazul sistemului cu alcool izobutilic, peste concentrația de 25,1% acid acrilic, sistemul format din cei trei componenți rămâne omogen, indiferent în ce proporție s-ar afla aceștia, în cazul sistemului cu n-hexan, stratificarea poate avea loc chiar pînă la o concentrație de 80,5% acid acrilic, dacă se păstrează o proporție determinată a celorlalți componenți

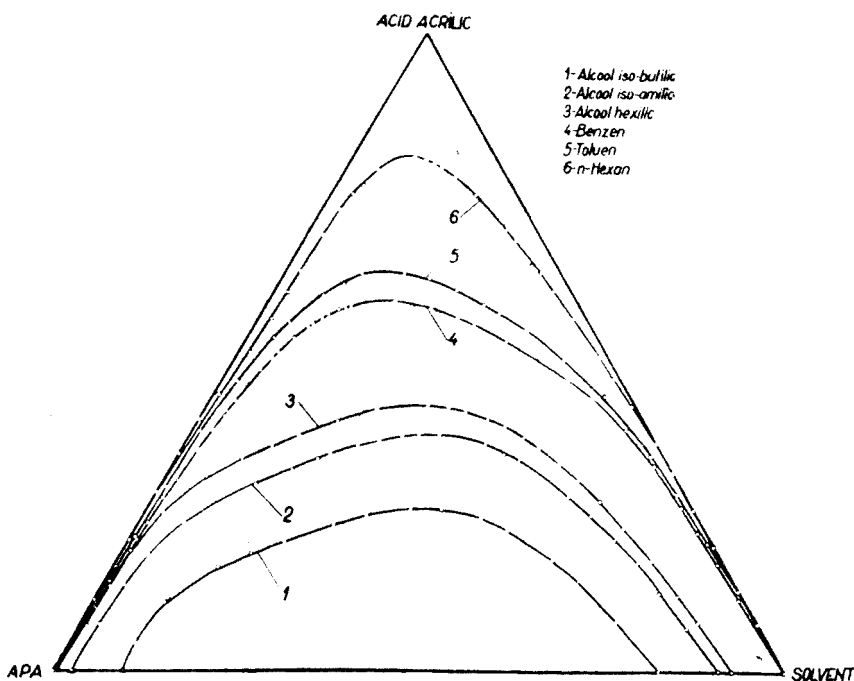


Fig. 1. Solubilitatea reciprocă a componentelor în sistemul acid acrilic-apă-solvent.

Pe baza diagramei solubilității reciproce (fig.1) se pot face considerații și asupra tendinței de trecere a acidului acrilic în cele două faze lichide deosebite.

În timp ce curbele solubilității reciproce reprezentând sistemele cu alcooli sînt înclinate spre latura solvent-acid acrilic a triunghiului, cele ce reprezintă celelalte sisteme prezintă o mică înclinație spre latura apă-acid acrilic.

Această comportare a solubilității reciproce iese în evidență și mai bine din reprezentarea grafică a distribuției acidului la echilibru.

2. Distribuția acidului acrilic între fazele lichide, la echilibru.

Determinarea compoziției fazelor lichide la echilibru, a fost efectuată folosind în cazul sistemelor cu toluen și n-hexan metoda grafică bazată pe cunoașterea indicilor de refracție ai amestecurilor iar în cazul sistemului

cu alcool hexilic, prin titrarea soluțiilor conjugate cu NaOH 0,5*n*, în prezența fenolftaleinei.

Metoda refractometrică de determinare a compoziției soluțiilor stratificate este folosită din ce în ce mai mult pentru asemenea cercetări.

Recent, această metodă a fost utilizată de către A.G.Moračevski și B.E.Sabinin [3], iar mai înainte de către G.I.Kudriavțeva și A.D.Krutikova [4] pentru studiul unor sisteme ternare cu caprolactamă.

Cu ajutorul datelor privind indicele de refracție al amestecurilor omogene de compoziție cunoscută, obținute cu ocazia determinării solubilității reciproce, s-au construit grafice reprezentând dependența indicelui de refracție de compoziția soluției.

Pe baza acestor grafice s-a determinat apoi compoziția soluțiilor la echilibru. Pentru aceasta, la stabilirea stării de echilibru, din ambele straturi s-au luat probe și după măsurarea indicelui de refracție s-a determinat compoziția fazelor lichide.

În cazul sistemului cu alcool hexilic nu s-a putut folosi metoda refractometrică deoarece componenții sistemului, în condițiile de lucru amintite, au indici de refracție foarte apropiați. Titrarea probelor din cele două faze cu soluția de NaOH s-a făcut pe cât posibil în absența aerului și la temperatură constantă.

În tabelul nr. 2 se dau datele cu privire la compoziția soluțiilor stratificate și cu privire la coeficientul de repartiție *K*, acesta din urmă reprezentând raportul dintre concentrația acidului acrilic în stratul de solvent $[C_{ac}]_s$ și concentrația acestuia în stratul apos $[C_{ac}]_A$.

Compoziția soluțiilor s-a exprimat în procente de greutate. În cazul sistemelor cu toluen și *n*-hexan s-a indicat și valoarea indicelui de refracție al soluțiilor, pe baza căruia s-a determinat conținutul procentual al componenților, după metoda indicată.

Datele de mai sus arată că în cazul sistemului cu alcool hexilic în stratul de solvent trece o cantitate mai mare de acid acrilic decât în stratul apos,

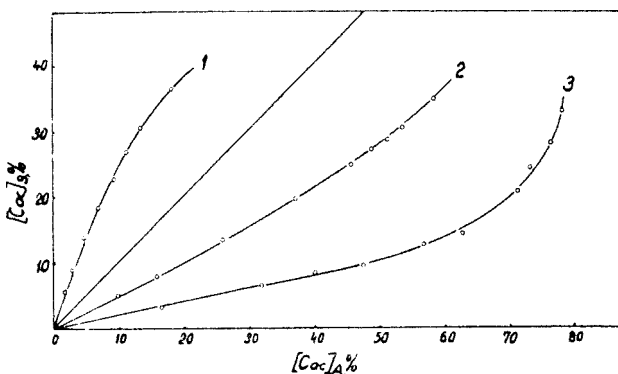


Fig. 2. Distribuția acidului acrilic la echilibru.
1.-acid acrilic-apă-alcool hexilic; 2.-acid acrilic-apă-toluen;
3.-acid acrilic-apă-n-hexan.

în timp ce la celelalte două sisteme, se evidențiază preferința acidului acrilic de a trece în stratul apos. Această tendință de distribuire a acidului acrilic între cele două straturi, la echilibru, este vizibil ilustrată prin graficele din fig. 2, în care în absență s-a trecut $[C_{ac}]_A$ iar în ordonată, $[C_{ac}]_s$.

Compoziția soluțiilor stratificate în sistemul acid acrilic-apă-solvent la temperatura de 25° C

| Compoziția stratului apos, % | | | Indice de refracție | Compoziția stratului de solvent, % | | | Indice de refracție | Coeficient de repartiție, K |
|------------------------------|------|---------|---------------------|------------------------------------|------|---------|---------------------|-----------------------------|
| acid acrilic | apă | solvent | | acid acrilic | apă | solvent | | |
| a) Solvent : alcool hexilic | | | | | | | | |
| 1,7 | 98,1 | 0,2 | | 5,6 | 8,0 | 86,4 | | 3,29 |
| 2,9 | 96,8 | 0,3 | | 8,9 | 8,4 | 82,7 | | 3,07 |
| 4,7 | 94,9 | 0,4 | | 13,8 | 9,1 | 77,1 | | 2,94 |
| 6,8 | 92,7 | 0,5 | | 18,4 | 10,0 | 71,6 | | 2,71 |
| 9,2 | 90,2 | 0,5 | | 22,8 | 11,1 | 66,1 | | 2,48 |
| 11,1 | 88,3 | 0,6 | | 27,0 | 12,3 | 60,7 | | 2,43 |
| 13,4 | 85,9 | 0,7 | | 30,7 | 14,1 | 55,2 | | 2,29 |
| 18,2 | 79,8 | 1,0 | | 36,4 | 17,6 | 46,0 | | 2,00 |
| b) Solvent : toluen | | | | | | | | |
| 9,8 | 89,9 | 0,3 | 1,3438 | 3,1 | 0,0 | 96,9 | 1,3438 | 0,31 |
| 15,7 | 83,9 | 0,4 | 1,3511 | 8,0 | 0,0 | 92,0 | 1,4871 | 0,50 |
| 19,8 | 79,7 | 0,5 | 1,3561 | 11,1 | 0,0 | 88,9 | 1,4849 | 0,56 |
| 24,5 | 74,9 | 0,6 | 1,3611 | 14,8 | 0,2 | 85,0 | 1,4821 | 0,60 |
| 33,8 | 65,5 | 0,7 | 1,3710 | 19,6 | 0,4 | 80,0 | 1,4787 | 0,58 |
| 38,0 | 61,0 | 1,0 | 1,3755 | 21,6 | 0,7 | 77,7 | 1,4771 | 0,57 |
| 48,8 | 48,2 | 3,0 | 1,3886 | 27,3 | 1,1 | 71,6 | 1,4726 | 0,56 |
| 51,3 | 45,1 | 3,6 | 1,3915 | 28,6 | 1,2 | 70,2 | 1,4714 | 0,55 |
| 53,6 | 42,1 | 4,3 | 1,3950 | 30,6 | 1,4 | 68,0 | 1,4698 | 0,56 |
| c) Solvent : n-hexan | | | | | | | | |
| 18,5 | 81,5 | 0,0 | 1,3537 | 3,2 | 0,0 | 96,8 | 1,3740 | 0,17 |
| 31,8 | 68,0 | 0,2 | 1,3678 | 6,4 | 0,0 | 93,6 | 1,3746 | 0,20 |
| 40,1 | 59,3 | 0,6 | 1,3761 | 8,4 | 0,0 | 91,6 | 1,3750 | 0,21 |
| 47,4 | 51,7 | 0,9 | 1,3839 | 9,4 | 0,0 | 90,6 | 1,3752 | 0,19 |
| 56,9 | 41,6 | 1,5 | 1,3929 | 12,6 | 0,0 | 87,4 | 1,3759 | 0,22 |
| 62,7 | 35,4 | 1,9 | 1,3983 | 14,2 | 0,0 | 85,8 | 1,3763 | 0,23 |
| 71,2 | 26,6 | 2,2 | 1,4062 | 20,6 | 0,0 | 79,4 | 1,3780 | 0,29 |
| 73,2 | 24,3 | 2,5 | 1,4081 | 24,2 | 0,0 | 75,8 | 1,3790 | 0,33 |
| 76,4 | 20,3 | 3,3 | 1,4110 | 28,0 | 0,0 | 72,0 | 1,3802 | 0,37 |
| 78,2 | 17,6 | 4,2 | 1,4127 | 32,9 | 0,0 | 67,1 | 1,3819 | 0,42 |

Din reprezentarea grafică (fig. 2) se deduce că numai în cazul sistemului cu alcool hexilic, acidul acrilic trece într-o proporție mai mare în stratul de solvent.

a) Repartiția acidului acrilic între cele două straturi.

Pe baza datelor de mai sus, s-a cercetat variația coeficientului de repartiție K al acidului acrilic între cele două soluții la echilibru. Valoarea cea mai mare a coeficientului de repartiție al acidului se înregistrează în cazul sistemului cu alcool hexilic în care cantitatea de acid ce trece în stratul de solvent ajunge a fi de 2 — 3,3 ori mai mare decât cantitatea de acid din stratul apos. Cel mai mic coeficient de repartiție se obține în cazul sistemului cu *n*-hexan la care K variază între 0,17 și 0,42 indicând o repartiție preferențială pentru stratul apos. O valoare mică a coeficientului de repartiție se obține și în cazul sistemului cu toluen.

Coeficientul de repartiție nu rămâne constant pentru același sistem. În sistemele cu toluen și *n*-hexan, cu mici abateri, se înregistrează o creștere a coeficientului de repartiție de la concentrații mici ale acidului acrilic spre concentrații mai mari ale acestuia în amestecurile inițiale.

Această creștere a coeficientului de repartiție este bine reliefată în fig. 3 în care este reprezentată variația coeficientului de repartiție în funcție de concentrația acidului acrilic în stratul apos $[C_{ac}]_A$.

În cazul sistemului cu alcool hexilic, variația coeficientului de repartiție este mult mai evidentă și se manifestă invers celor observate la sistemele anterioare; coeficientul de repartiție în acest din urmă caz, scade vizibil cu creșterea concentrației inițiale a acidului acrilic.

Același fenomen a fost observat recent de către V.P. S u m a r k o v și Z. M. V o l o d u ț k a i a [5] cu ocazia cercetării repartiției acizilor $C_1 - C_3$ în sisteme cu eter diizopropilic-apă.

În cazul sistemului acid acrilic-apă-alcool hexilic la care s-a observat cel mai mare coeficient de repartiție s-a cercetat și influența unui adaos de NaCl asupra repartiției acidului între cele două faze.

Pentru aceasta, la aceleași cantități de apă și alcool hexilic s-a adăugat cantități crescînde de acid acrilic și

după stabilirea stării de echilibru s-a determinat cantitatea de acid în cele două straturi, după metoda indicată mai înainte.

În tabelul nr. 3 se dau rezultatele acestor determinări ca și coeficientul de repartiție calculat în funcție de cantitatea de NaCl adăugată soluției inițiale.

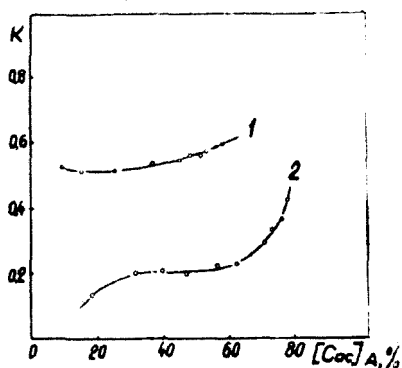


Fig. 3. Variația coeficientului de repartiție.

1.-acid acrilic-apă-toluen; 2.-acid acrilic-apă-n-hexan.

Tabelul nr. 3

Influența NaCl asupra repartiției acidului acrilic, la echilibru

| Cantitatea inițială de acid acrilic g | Cantitatea de acid acrilic, la echi- libru, % | | Coeficientul de repartiție, K |
|---|--|-----------------|-------------------------------------|
| | în stratul de solvent | în stratul apos | |
| <i>Adaos : 0,50 mol. NaCl/l</i> | | | |
| 0,525 | 11,2 | 3,16 | 3,55 |
| 1,050 | 18,6 | 5,78 | 3,22 |
| 1,575 | 24,9 | 8,10 | 3,08 |
| 2,100 | 29,9 | 10,75 | 2,78 |
| 2,625 | 34,7 | 13,30 | 2,61 |
| 3,150 | 37,9 | 15,65 | 2,42 |
| <i>Adaos : 1,013 mol. NaCl/l</i> | | | |
| 0,525 | 11,4 | 2,69 | 4,24 |
| 1,050 | 19,4 | 5,17 | 3,76 |
| 1,575 | 25,8 | 7,43 | 3,47 |
| 2,100 | 30,7 | 9,54 | 3,22 |
| 2,625 | 37,2 | 11,68 | 3,18 |
| 3,150 | 38,7 | 13,40 | 2,89 |

Datele de mai sus arată că în prezența NaCl, o cantitate mai mare de acid acrilic este trecută în stratul solventului, deși coeficientul de repartiție crește relativ puțin față de valoarea acestuia în absența NaCl.

Valoarea coeficientului de repartiție se modifică cu concentrația inițială a acidului în același mod ca și în absența NaCl. În figura 4 este reprezentată grafic influența NaCl asupra repartiției acidului acrilic între cele două faze ale sistemului acid acrilic-apă-alcool hexilic.

Variația coeficientului de repartiție K este reprezentată grafic în figura 5, în ordonată trecându-se valoarea lui K iar în abscisă, concentrația acidului în stratul apos $[C_{ac}]_A$.

Din reprezentarea grafică se constată o creștere a valorii coeficientului de repartiție în funcție de cantitatea de NaCl adăugată.

b) Liniile de legătură, curba conjugată și punctul critic al solubilității.

Pe baza datelor prezentate în tabelul nr. 2, au fost construite liniile de legătură, curba conjugată și punctul critic al solubilității pentru sistemele în care drept solvent s-au folosit: alcoolul hexilic și n-hexanul.

Pentru sistemul acid acrilic-apă-alcool hexilic, reprezentat în fig. 6 s-a folosit metoda grafică dată de D.F.O t h m e r, E. W h i t e și E. T r e u g e r [6] iar pentru sistemul cu n-hexan reprezentat în figura 7, s-a folosit de asemenea o metodă grafică dată de T.K.S h e r w o o d și descrisă detaliat de către E. T r e y b a l [7].

Pentru a verifica dacă punctele nodale ale liniilor de legătură au fost corect determinate s-a folosit metoda grafică dată de D.F.O t h m e r și P.E.T o b i a s [8], specificată și în lucrările precedente.

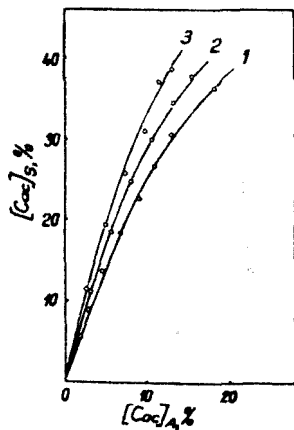


Fig. 4. Influența NaCl asupra repartiției acidului acrilic.
 1 -- fără adaos de NaCl;
 2 -- cu 0,50 mol. NaCl/l;
 3 -- cu 1,013 mol. NaCl/l.

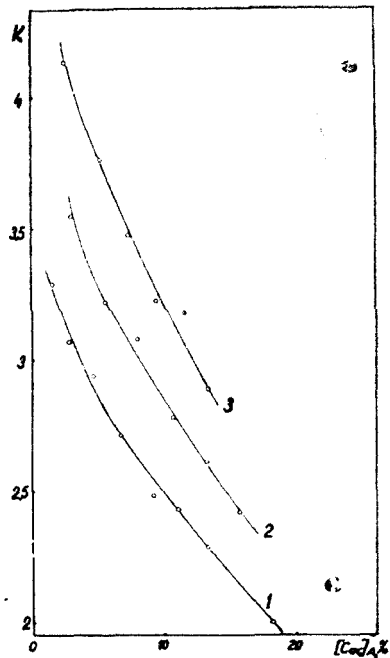


Fig. 5. Variația coeficientului de repartiție în prezența NaCl.
 1 -- fără adaos de NaCl;
 2 -- cu 0,50 mol. NaCl;
 3 -- cu 1,013 mol. NaCl.

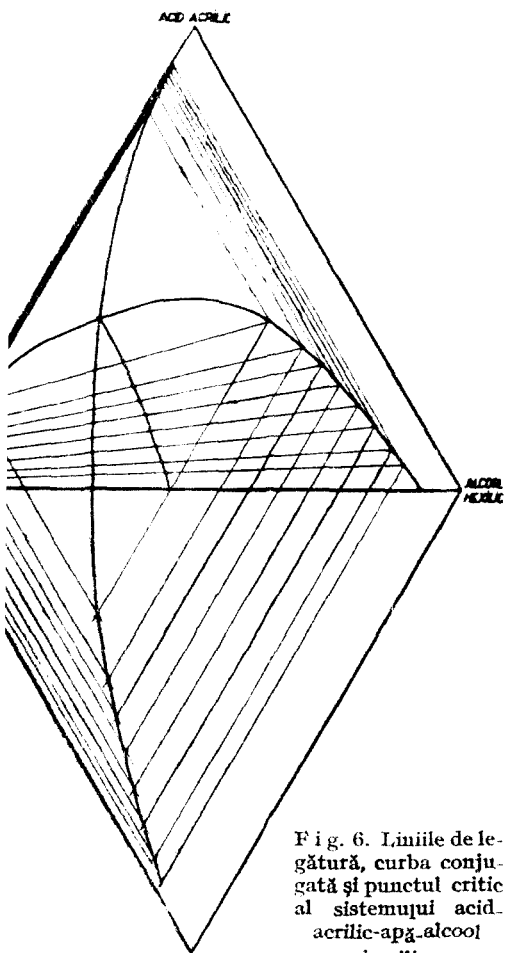


Fig. 6. Liniile de legătură, curba conjugată și punctul critic al sistemului acid-acrilic-apă-alcool hexilic.

Pentru aceasta, în fig. 8 s-a reprezentat în coordonate logaritmice variația raportului $1-a/a$ în funcție de $1-b/b$, cu a , notându-se fracțiunea de solvent în stratul de solvent iar cu b , fracțiunea de apă în stratul de apă.

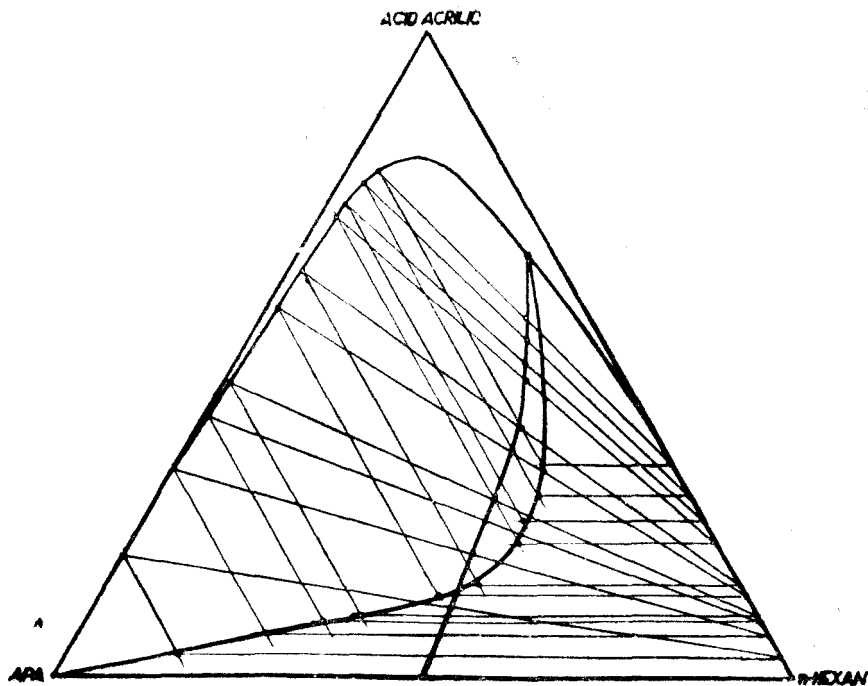


Fig. 7. Liniile de legătură, curba conjugată și punctul critic al solubilității sistemului acid acrilic-apă-n-hexan.

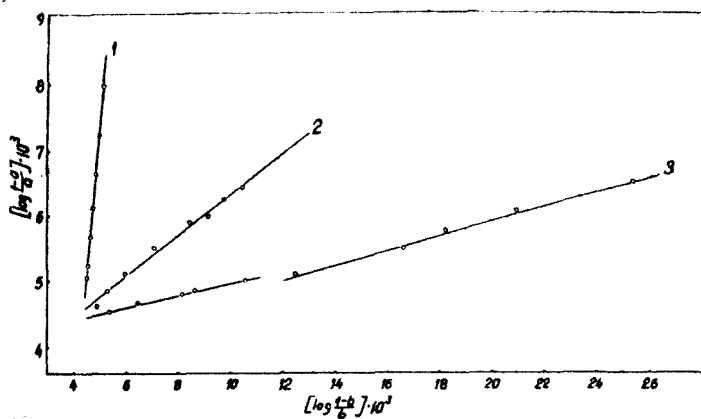


Fig. 8. Variația raportului $1 - a/a$ în funcție de $1 - b/b$.
1. - acid acrilic-apă-alcool hexilic; 2. - acid acrilic-apă-toluen
3. - acid acrilic - apă-n-hexan.

După cum se vede din fig. 8, toate punctele se situează pe o linie dreaptă ceea ce arată că determinările au fost corect efectuate.

Tabelul nr. 4

Compoziția amestecului corespunzător punctului critic al solubilității

| Sistemul | Compoziția amestecului % | | |
|---------------------------------|--------------------------|------|---------|
| | acid acrilic | apă | solvent |
| Acid acrilic-apă-alcool hexilic | 36,6 | 49,0 | 14,4 |
| „ „ „ toluen | 55,3 | 10,9 | 33,8 |
| „ „ „ n-hexan | 65,4 | 3,5 | 31,1 |

Din analiza compoziției amestecurilor corespunzătoare punctelor critice se pot trage interesante concluzii. În tabelul nr. 4 se prezintă datele referitoare la compoziția punctelor critice a trei sisteme cercetate.

Datele de mai sus indică o compoziție cu totul diferită a amestecurilor la punctul critic. În timp ce cantitatea de acid acrilic crește de la amestecul cu alcool hexilic la cel cu n-hexan, cantitatea de apă scade în aceeași ordine.

Punctul critic al sistemului cu n-hexan conține 65,4% acid acrilic și numai 3,5% apă, ceea ce arată că sub această limită a compoziției există încă un domeniu destul de larg în care proporția de acid acrilic și apă ar permite o separare favorabilă a acidului din mediul apos.

CONCLUZII.

Studiul sistemului ternar acid acrilic-apă-solvent organic la temperatura de 25°C, folosind drept solvenți o serie de alcooli, hidrocarburi saturate și aromatice a condus la următoarele concluzii.

1. Solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului depinde în mare măsură de natura solventului. Mărimea domeniului eterogen al diferitelor sisteme cu acid acrilic crește în ordinea: alcool izobutilic < alcool izoamilic < alcool hexilic < benzen < toluen < n-hexan.

2. Coeficientul de repartiție al acidului acrilic între cele două faze lichide la echilibru nu are o valoare constantă și depinde de concentrația inițială a acidului. În cazul alcoolului hexilic coeficientul de repartiție scade vizibil cu creșterea concentrației inițiale a acidului în timp ce în sistemele cu toluen și n-hexan se înregistrează o mică creștere a coeficientului de repartiție cu creșterea concentrației inițiale a acidului.

3. Adăugarea NaCl la soluția inițială produce o creștere a coeficientului de repartiție al acidului.

4. Pentru sistemele cu alcool hexilic și cu n-hexan au fost construite diagrame reprezentând liniile de legătură și curbele conjugate cu ajutorul cărora s-a dedus după o metodă grafică compoziția amestecurilor corespunzătoare punctului critic.

Punctele critice au fost folosite pentru a se face aprecieri asupra eficacității economice a utilizării unor solvenți în vederea separării acidului acrilic din soluții apoase.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Ababi și A. Popa, „An. șt. Univ. Iași”, s. n., Sect. I, **6**, nr. 4, 929 [1960].
2. V. Ababi și A. Popa, „An. șt. Univ. Iași”, s.n., Sect. I, **8**, nr. 1, 233 [1962].
3. A. D. Moracevskii și V. E. Sabinin, „JPH”, **33**, 1775 [1960].
4. G. I. Kudriavțeva și A. D. Krutikova, „JPH”, **26**, 1190 [1953].
5. V. P. Sumarkov și Z. M. Voloduțkaia, „JPH”, **32**, 252 [1959].
6. D. F. Othmer, B. White și E. Treuger, „Ind. Eng. Chem. (Industr.)”, **33**, 1240 [1941].
7. R. E. Treybal, *Liquid extraction*. New York-London, 1951, p. 23.
8. D. F. Othmer și P. E. Tobias, „Ind. Eng. Chem. (Industr.)”, **34**, 693 [1942].

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ВОДА-ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

(Резюме)

Авторы исследовали особенности некоторых тройных систем с акриловой кислотой установив следующее:

1. Взаимная растворимость компонентов исследуемых систем при 25°C зависит от природы употребляемого растворителя. Гетерогенная область, в которой имеет место образование двух жидких фаз увеличивается в следующем порядке растворителей: изобутиловый спирт < изоамиловый спирт < гексилловый спирт < бензол < толуол < *n*-гексан (рис. № 1).

2. Коэффициент распределения акриловой кислоты при равновесии (табл. № 2) показывает, что только в случае системы с гексильным спиртом наблюдается склонность акриловой кислоты переходить в растворитель. В системах с толуолом и *n*-гексаном, при равновесии, кислота переходит предпочтительно в водный слой (рис. 2).

3. Прибавление NaCl к системе с гексильным спиртом увеличивает коэффициент распределения кислоты (табл. № 3 и рис. 4).

4. На основе распределения кислоты при равновесии определены линии связи, сопряженная кривая и критическая точка растворимости для трех из исследованных систем (табл. № 4 и рис. 6 и 7).

ÉTUDE DU SYSTÈME ACIDE ACRYLIQUE – EAU – SOLVANT ORGANIQUE

(Résumé)

Les auteurs, étudiant les particularités de systèmes ternaires avec de l'acide acrylique sont arrivés aux conclusions suivantes :

1. La solubilité réciproque des composants des systèmes à la température de 25°C dépend de la nature du solvant employé. Le domaine d'hétérogénéité dans lequel a lieu la stratification croît de l'alcool isobutylique au *n*-hexane dans l'ordre qui suit : alcool isobutylique < alcool isoamylique < alcool hexylique < benzène < toluène < *n*-hexane (fig. 1).

2. Le coefficient de répartition de l'acide au point d'équilibre (tabl. 2) montre que c'est seulement dans le cas du système à alcool hexylique que l'acide a tendance à passer dans la couche de solvant. Dans les systèmes avec toluène et *n*-hexane, au point d'équilibre, l'acide passe dans une proportion plus élevée dans la couche aqueuse (fig. 2).

3. L'addition de NaCl dans le système à alcool hexylique accroît le coefficient de répartition de l'acide (tabl. 3, fig. 4).

4. Sur la base de la distribution de l'acide au point d'équilibre, on a déterminé les lignes de liaison, la courbe conjuguée et le point critique de la solubilité pour trois des systèmes étudiés (tabl. 4, fig. 6-7).

RAFINAREA INTENSIVĂ A CUPRULUI CU CATOD VIBRAT (I)

Îmbunătățirea parametrilor de lucru prin vibrarea catodului

de

I. RĂDOI, GH. FACSKO

Rafinarea electrolică a cuprului este unul dintre procedeele electrochimice industriale cu cea mai largă aplicație. Aproape întreaga cantitate de cupru produsă pe cale pirometalurgică se supune rafinării electrolice.

Cu toată această largă aplicare a procedului de rafinare electrolică a cuprului, în ultimii 50 de ani nu s-au făcut schimbări importante în procesul tehnologic [1]. Aceasta a dus la situația că instalațiile în funcție au o productivitate mică, ocupă suprafață mare și blochează sub formă de electrolit și anodi mari cantități de cupru și metale nobile.

Cauza principală a productivității scăzute a sistemelor de rafinare a cuprului, o constituie densitatea mică de curent cu care se lucrează. Densitățile uzuale se găsesc între 150—200 A/mp. Literatura subliniază că numai rare ori, în perioade de vîrf, se ajunge la o densitate de curent de 260 A/mp. [2]

Trebuie remarcat că preocupările din acest domeniu și semnalate în literatura de specialitate, se limitează la propuneri de noi adausuri de substanțe coloidale sau la probleme de contacte etc., ceea ce duce la limitarea orizontului cercetărilor.

Pentru a putea mări sensibil densitatea de curent, se impun schimbări esențiale, principial noi, în tehnologia rafinării electrolice a cuprului. Aceste schimbări însă, o dată cu mărirea densității de curent, nu trebuie să ducă la :

- înrăutățirea aspectului depozitului,
- creșterea conținutului de impurități ce trec în cuprul catodic,
- creșterea conținutului de metale nobile din cuprul catodic,
- creșterea prea mare a energiei electrice consumate.

Mărirea densității de curent la rafinarea cuprului duce evident la creșterea polarizării de concentrație. O creștere a polarizării de concentrație, înseamnă pe lângă creșterea consumului de energie electrică pentru electroliză și creșterea posibilităților de trecere a metalelor nobile și a impurităților în depozitul catodic, precum și de înrăutățire a structurii depozitului.

Din relația lui Fick se poate deduce polarizarea de concentrație catodică, funcție de densitatea curentului :

$$\Delta c = kln \frac{\delta}{D} I$$

unde :

- Δc = polarizația catodică
- k = constantă
- δ = grosimea stratului de difuziune
- D = coeficientul de difuziune al ionului se ce depune
- I = densitatea de curent.

Din relație se vede că pentru a putea mări densitatea de curent fără a crește polarizarea de concentrație, trebuie să se scadă grosimea stratului de difuziune sau să se mărească coeficientul de difuziune al ionului ce se depune. Coeficientul de difuziune este determinat de temperatura electrolitului și nu se poate mări sensibil față de procedeele actuale.

Micșorarea grosimii stratului de difuziune a fost o problemă mult cercetată în electrochimie. Metodele aplicate pentru scăderea grosimii stratului de difuziune, în special în electrogravimetrie, au fost :

- agitarea soluției
- rotirea electrodului de depunere
- aplicarea unui câmp ultrasonor
- vibrarea electrodului de depunere.

Pentru agitarea electrolitului în cazul rafinării cuprului s-a practicat insuflarea de aer. În ultimul timp s-a renunțat din cauza neajunsurilor pe care le prezenta introducerea oxigenului din aerul atmosferic, cât și datorită neajunsului pe care-l prezintă menținerea impurităților în suspensie.

Rotirea electrodului de depunere s-a aplicat în electrogravimetrie, iar industrial s-a aplicat la rafinarea cadmiului și uneori în galvanotehnică.

Acțiunea ultrasunetelor asupra depunerii electrolitice a metalelor a constituit obiectul multor cercetări, mai ales în ultimul timp. Depolarizarea ce se obține în acest caz este așa de însemnată, încât s-au putut obține depozite de cupru cu aspect bun chiar și la densități de curent de 14 000 A/mp [3]. Aplicarea ultrasunetelor în condițiile rafinării cuprului ar fi însă dificilă.

Vibrarea electrodului de depunere și-a găsit aplicații mai întii în polarografie [4], iar începând din 1954 ea a fost introdusă în practica electrogravimetriei de către G. h. F a c s k o [5]. Rezultatele obținute în electrogravimetrie, ca de exemplu scurtarea de 10—20 de ori a timpului de depunere și îmbunătățirea structurii depozitelor, arată că prin vibrare se obține o însemnată depolarizare. În cazul dozării cuprului la aceeași tensiune, intensitatea curentului este de 5—6 ori mai mare dacă se lucrează cu electrod vibrat, decât dacă electrodul este staționar. Rezultate asemănătoare s-au obținut și în cazul depunerii bismutului și zincului [6], [7], [8], [9].

Efectul deosebit de puternic al vibrării electrodului de depunere se explică prin aceea că stratul de difuziune se rupe la vibrare, mai ales din cauza marilor accelerații pe care electrodul le are în momentul schimbării sensului de mișcare.

Rezultatele deosebit de favorabile obținute pînă acum în electrogravimetric au permis să se prevadă că utilizarea electrodului vibrat în problemele de rafinare electrochimică va duce la rezultate tot așa de bune și a determinat abordarea unor cercetări sistematice în vederea elaborării unei noi metode de rafinare intensivă a cuprului.

Partea experimentală.

Efectul vibrării catodului asupra proceselor de electrod, în condițiile rafinării cuprului, a fost urmărit pe baza curbelor de polarizare.

Măsurarea potențialelor s-a făcut cu un potențiometrul electronic de precizie $\pm 0,5$ mV, prin referire la un electrod saturat de calomel.

Catodul a fost confecționat din tablă de cupru pur. În centrul catodului se aducea sifonul capilar printr-o deschidere potrivită. Sifonul din sticlă se continua cu un tub de cauciuc care permitea vibrarea electrodului.

Legătura cu electrodul de calomel s-a făcut prin intermediul unei punți de sare.

Anodul a fost confecționat din cupru de converzitor de proveniență Baia Mare, cu un conținut de 98,5% cupru. Legătura cu electrodul de calomel s-a făcut ca și în cazul catodului. Anodul, cu o suprafață totală de 10 cm², era format din două plăci, așezate față în față, la distanța de 1 cm. Marginile și fețele posterioare au fost izolate cu un lac rezistent în condițiile noastre de lucru. Electrolițul a fost preparat din substanțe pure și apă distilată. Temperatura a fost menținută cu o precizie de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Vibrarea catodului s-a făcut cu ajutorul unui vibrator electromagnetic descris în lucrări anterioare, citate în bibliografie. Frecvența de vibrație a fost 50 Hz și amplitudinea de 2 mm.

Măsurarea amplitudinii s-a făcut cu un microscop orizontal, cu care se repera o fantă solidară cu electrodul. Fanta era iluminată din partea opusă celei de vizare și jumătatea din creșterea aparentă a lățimii ei dădea amplitudinea de vibrație.

În condițiile noastre de lucru reproductibilitatea rezultatelor a fost de 3—5%. O reproductibilitate mai bună nu s-a putut obține mai ales din cauza rapidei variații a grosimii electrozilor și deci schimbării distanței dintre sifon și electrod, a căderii ohmice mari în electrolit, ca urmare a densităților mari de curent cu care s-a lucrat etc.

Depolarizarea procesului catodic prin vibrarea catodului, pentru câteva concentrații în cupru ale electrolitului, rezultă din tabelul 1 și graficul 1.

Diferențe sensibile între un electrolit cu 10 g/l cupru și unul cu 20 g/l se observă abia peste 2500 A/mp. Electroliții cu 20 și 40 g cupru/l se comportă destul de apropiat. Diferența de 25 mV între polarizarea catodului în cazul electrolitului cu 20 și 40 g cupru/l, se menține aproape constantă și abia la 10.000 A/mp. este 50 mV.

Pe grafic se vede comparativ și curba de polarizare pentru un electrod staționar, în cazul unui electrolit cu 30 g/l cupru, celelalte condiții fiind identice.

Tabelul nr. 1

Valorile potențialului catodului la diferite concentrații în cupru ale electrolitului, funcție de densitatea de curent. Temperatura 45°C. Concentrația (H_2SO_4) 168 g/l.

| Densitatea catodică A/mp | Potențialul catodului mv | | | |
|--------------------------|--------------------------|------|------|----------------|
| | 10 | 20 | 40 | g Cu^{2+} /l |
| 0,00 | 301 | 309 | 319 | |
| 100 | 281 | 291 | 303 | |
| 200 | 265 | 271 | 293 | |
| 1000 | 178 | 179 | 218 | |
| 2000 | 113 | 125 | 158 | |
| 3000 | 51 | 80 | 112 | |
| 3500 | 20 | 60 | | |
| 4000 | -15 | 40 | 70 | |
| 4500 | -47 | 20 | | |
| 5000 | -80 | - | 33 | |
| 5500 | - | -20 | | |
| 6000 | -125 | -37 | 0,0 | |
| 7000 | 190 | - | 37 | |
| 8000 | - | -110 | -73 | |
| 10000 | - | -185 | -137 | |
| 12000 | - | - | -200 | |

Paralel s-a urmărit și structura depozitului catodic care a fost foarte bună la electroliții cu 40 și 20 g/l Cu^{2+} — pînă la densități de curent de 10 000 A/mp, iar pentru electrolitul de 10 g/l Cu^{2+} — pînă la 5 000 A/mp.

O importanță deosebită s-a acordat în cercetările noastre și problemei pasivizării anodului. Pericolul pasivizării anodului de cupru este semnalat în literatura de specialitate. La densitățile de curent pînă la 250 A/mp, utilizate pînă acum în rafinarea cuprului, problema putea fi în general neglijată. În condițiile noastre de electroliză, cu densități de curent foarte mari, această problemă apare însă pe prim plan.

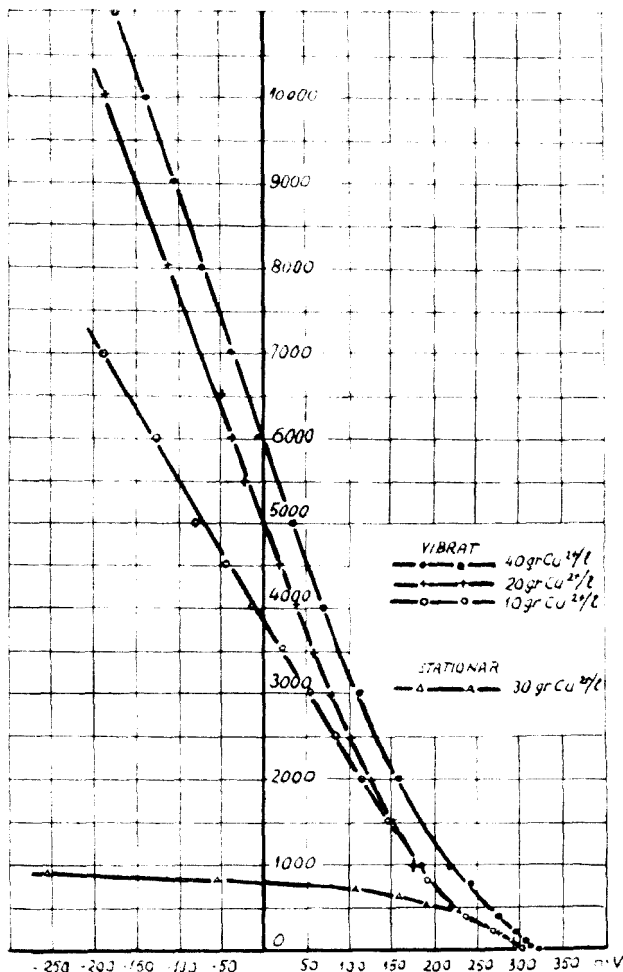
Lucrînd cu un electrolit ce avea 20—30 g/l Cu^{2+} și 150—200 g/l H_2SO_4 la 55°C s-au obținut următoarele rezultate :

În cazul cînd se vibra catodul, anodul nu se pasiva nici la densități de curent de 1500 A/m².

Dacă pe lângă vibrarea catodului se mai agita și electrolitul cu ajutorul unui agitator obișnuit, pentru a crea condiții analoge cu recircularea care se aplică industrial, atunci anodul nu se pasiva nici la 2000—2500 A/m². Natural pasivarea anodului apare cu atît mai repede, cu cît concentrația în cupru și acid sulfuric a electrolitului este mai mare. Din acest motiv este evident favorabil faptul că prin vibrarea catodului se poate obține o așa de eficace depolarizare încît se poate reduce concentrația cuprului în electrolit la 20 sau chiar 10 g/l. În felul acesta prin vibrarea catodului influențăm și fenomenele anodice.

Din graficul prezentat se vede de asemenea că descărcarea hidrogenului poate avea loc numai la densități de curent de aproximativ 5000—6000 A/mp. Pe lângă aceasta, în cazul vibrării catodului nu pot apare nici polarizări locale. Se poate prevedea deci că, randamentul de curent trebuie să

fie foarte bun în cazul depunerii cuprului pe un catod vibrat. Cîteva rezultate obținute în cazul unui electrolit cu 30 g/l cupru și 150 g/l acid sulfuric, la 45°C, cu un catod vibrat cu 50 Hz și 2 mm amplitudine, sînt rezumate în tabelul 2.



Așadar în limita erorilor experimentale randamentul de curent este de 100%, cel puțin pînă la 6000 A/mp.

Din cele de mai sus rezultă că la o frecvență de vibrare de 50 Hz și o amplitudine de 2 mm se pot utiliza densități de curent catodice pînă la 6000 A/mp. Pînă la această valoare a densității de curent catodic structura depozitului este foarte bună și randamentul de curent catodic practic 100%.

Din curbele de polarizare catodică se poate prevedea că nici cantitatea de im-

Fig. 1. Variația potențialului catodului, funcție de densitatea de curent la diferite concentrații în cupru. Temperatura 45°C. Concentrația H_2SO_4 168g/l.

Tabelul nr. 2
Randamentul de curent la depunerea cuprului pe un catod vibrat

| Densitatea catodică A/mp | Cupru depus în coulombmetru g | Cupru depus pe catodul vibr. g | Randamentul in % |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1500 | 0,947 | 0,9472 | 100,02 |
| 2000 | 2,0025 | 2,0020 | 99,97 |
| 3000 | 1,4090 | 1,4105 | 100,10 |
| 4500 | 1,1285 | 1,1270 | 99,86 |
| 6000 | 1,2136 | 1,2116 | 99,83 |

purității care trece în depozitul catodic nu este mai mare decât la procedeele actuale.

Densitatea de curent este însă limitată la 2000—2500 A/mp. din cauza comportării anodului, care la densități de curent anodice mai mari tinde în timp să se pasivizeze.

Pentru prevenirea pasivizării anodului este de dorit să se utilizeze electroliți mai săraci în cupru. Acest lucru este posibil și din punctul de vedere al polarizării catodului, grație efectului de depolarizare deosebit de accentuat al vibrării. Prin aceasta se obține și un avantaj economic, deoarece se reduce simțitor cantitatea de cupru blocată sub formă de electrolit.

Pentru o densitate de curent catodică și anodică de 2000—2500 A/mp. un electrolit care conține în jur de 20 g/l cupru și 150—200 g/l acid sulfuric, corespunde foarte bine. Temperatura de lucru, ca și la procedeele actuale, este în jur de 55°C.

Consumul de energie electrică pentru electroliză va crește desigur față de sistemele actuale. Consumul total de energie pe unitate de produs are însă toate șansele să nu crească, deoarece la procedeul intensificat scade consumul de aburi datorită scăderii volumului de electrolit și datorită creșterii efectului Joule-Lenz. De asemenea scade consumul de energie al pompelor de recirculare a electrolitului.

Lucrând în condițiile de mai sus, cu o densitate de curent catodică și anodică de 2000—2500 A/mp. un electrolizor cu un singur catod și doi anodi va da o producție egală cu a unui electrolizor actual cu 10 catodi și 11 anodi. Suprafața ocupată, volumul de electrolit, cuprul blocat și metalele nobile blocate în procesul de producție vor fi însă de aproximativ 10 ori mai mici decât la sistemele actuale.

Lucrând cu electrolizori mai mici, în condițiile procedeeului intensiv și problemele de izolare vor fi mai simple. În felul acesta se vor evita scurgerile la pământ, fenomen care la sistemele actuale aduce pierderi importante.

Institutul politehnic Timișoara

BIBLIOGRAFIE

1. S. J. Walden și colab., „J. Metals”, **11**, 528 [1959].
2. M. A. Mosher, „Journ. Electrochem. Soc.”, **107**, 7, c. [1960].
3. A. Vagramian, Z. Solovieva, *Metodi issledovania professor elektroosajdenia metalov*. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1955.
4. E. D. Harris, A. J. Lindsey, „Nature”, **162**, nr. 4155, 413 [1948].
5. Gh. Fačsko, „Studii cercet. șt. Acad. R.P.R.” Baza Timișoara, Seria I, nr. 1—4, 143 [1955].
6. Gh. Fačsko, I. Rădoi, „Studii cercet. șt. Acad. R.P.R.” Baza Timișoara, **IV**, 107 [1957].
7. Gh. Fačsko, „Studii cercet. șt. Acad. R.P.R.” Baza Timișoara, **IV**, 91 [1957].
8. Gh. Fačsko, „Lucrările celui de al XV-lea Congres I.U.P.A.C. III, 21, Lisabona, 1957”.
9. Gh. Fačsko, I. Rădoi, Fr. Golumbioschi, *Dozări electrogravimetrice cu electrod vibrat. Dozarea zincului*. Comunicat sesiunea IX-a I.P.T. 7—14. IV. 1962. Sub tipar

ИНТЕНСИВНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ С ВИБРИРОВАННЫМ КАТОДОМ (I)

Улучшение рабочих параметров путем вибрарования катода

(Резюме)

Процесс электролитического рафинирования меди может быть усилен вибрарованием катода. При частоте вибрарования в 50 гц. и амплитуды в 2 мм, могут быть применены плотности тока до 6000 А/м². До этого значения плотности тока строение отложения является весьма хорошим, практический выход катодного тока — 100% и можно предвидеть, что загрязнения не будут превышать обычных количеств.

Плотность тока находится в пределах 2000—2500 А/м² из-за поведения анода, который при большей плотности анодного тока стремится со временем к пассивированию.

Работая в условиях, указанных в данном труде, при плотности катодного и анодного тока в 2000—2500 А/м², электролизатор с одним катодом и двумя анодами будет иметь производительность равную производительности центрального электролизатора с 10 катодами и 11 анодами. Следовательно, занятая поверхность, объем и электролит, блокированная медь и блокированные благородные металлы в процессе продукционного методом будут приблизительно в 10 раз меньше настоящих систем.

INTENSIVE KUPERRAFFINATION MIT VIBRIERENDER KATHODE (I)

Verbesserung der Arbeitsparameter durch Vibrieren der Kathode

(Zusammenfassung)

Die elektrolytische Kupferraffination kann durch das Vibrieren der Kathode stark intensiviert werden. Bei einer Vibrierungsfrequenz von 50 Hz und einer Amplitude von 2 mm kann die kathodische Stromdichte bis zu 6000 A/qm gesteigert werden. Bis zu diesem Werte ist die Struktur des Niederschlages sehr gut, die kathodische Stromausbeute praktisch 100% und die Verunreinigungen überschreiten voraussichtlich die üblichen Mengen nicht.

Die Stromdichte ist aber auf 2000—2500 A/qm durch das Verhalten der Anode begrenzt, die sich bei höherer anodischer Stromdichte im Verlauf der Zeit zu passivieren neigt.

Ein Elektrolysebad mit einer einzigen Kathode und zwei Anoden, das unter den im Text angegebenen Bedingungen, mit einer kathodischen und anodischen Stromdichte von 2000—2500 A/qm arbeitet, hat gleiche Produktivität wie ein gegenwärtiges Elektrolysebad mit 10 Kathoden und 11 Anoden. Infolgedessen wird nach der neuen Methode die eingenommene Fläche, das nötige Elektrolytvolumen, die im Produktionsverfahren blockierten Kupfer und Edelmetallmengen ungefähr 10 mal kleiner sein als bei dem gegenwärtigen Verfahren.

RAFINAREA INTENSIVĂ A CUPRULUI CU CATOD VIBRAT (II)

Coprecipitarea catodică a aurului la rafinarea electrolitică a cuprului

de

I. RĂDOJ, I. JULEAN, GH. FACSKO

Din datele prezentate în lucrarea anterioară rezultă că procesul de rafinare electrolitică a cuprului poate fi mult intensificat prin vibrarea catodului.

Deoarece cuprul supus rafinării conține deobicei impurități valoroase, în primul rînd aur, a căror recuperare acoperă cheltuielile de rafinare, este important ca procentul de aur ce trece în cuprul catodic în cazul unui procedeu intensificat, să nu fie mai mare decît la procedeele actuale. De aceea în prezenta lucrare ne-am propus să studiem coprecipitarea aurului în procesul de rafinare a cuprului, la densități mari de curent, pe un catod vibrat. Aceasta era necesar cu atît mai mult cu cît literatura de specialitate subliniază că la procedeele actuale de rafinare cantitatea de aur ce trece în cuprul catodic crește cu creșterea densității de curent [1].

Modul de lucru.

Pentru cercetarea sistematică a problemei era necesară în primul rînd o metodă potrivită de dozare a aurului în concentrații de ordinul a 10^{-7} g Au/g Cu, cît se găsește obișnuit în cuprul catodic. Desigur că problema se complica și prin aceea că în laborator am lucrat cu cantități de cupru de ordinul gramelor. Cea mai potrivită metodă, care este în același timp și foarte sensibilă și expeditivă, am considerat adăugarea de aur activat cuprului anodic și măsurarea activității cuprului catodic.

Pregătirea anozilor s-a făcut prin topirea împreună a 150 g cupru pur cu 30 mg aur activat. Activitatea aurului la $T = 0$ era de 6,4 mc/mg.

După izolarea unei fețe și a părților laterale s-au legat împreună două asemenea plăci dispuse față în față. Între cele 2 fețe ale anodului, care erau la distanță de 4 cm s-a suspendat catodul vibrat sau nevibrat după caz.

Catozii au fost confecționați din plăcuțe de cupru de 0,2 mm grosime. Vibrarea lor s-a făcut cu un vibrator electromagnetic descris în lucrări

anterioare [2,3], cu o amplitudine de 2 mm și o frecvență de 50 Hz. Electrolițul folosit avea 30 g/l cupru și 150 g/l H_2SO_4 . Temperatura de lucru a fost 45°C.

Rezultatele experimentale. Înainte de a trece la determinări cantitative am verificat repartizarea uniformă a aurului în cuprul anodic. Pentru aceasta am detașat bucăți din diferite puncte ale anodului, cărora după transformare în foițe și cîntărire le am determinat activitatea γ .

Rezultatele obținute au arătat o uniformă repartiție a aurului în cuprul anodic. Pentru efectuarea măsurătorilor cantitative am preferat determinarea activității β a probelor, deoarece eficacitatea contoarelor e mai mare și fluctuațiile fondului sînt mai mici.

Curba de autoabsorbție a radiațiilor β în cupru s-a determinat astfel: Pe o placă de cupru de 0,2 mm grosime, s-au depus cantități diferite de cupru și s-a determinat activitatea stratului funcție de grosime, la aceeași suprafață. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Cu ajutorul acestor date s-a construit un grafic de pe care s-a putut citi I_0 (activitatea maximă a probei) cunoscînd grosimea cuprului depus.

Tabelul nr. 1

Activitatea β a unei probe de cupru cu aur radioactiv, funcție de grosimea stratului de cupru depus

| Nr. probei | Grosimea cuprului depus în μm | Impuls/min |
|------------|---------------------------------------|------------|
| 1 | 0,025 | 7,4 |
| 2 | 0,050 | 14,2 |
| 3 | 0,075 | 29,8 |
| 4 | 0,100 | 36,8 |
| 5 | 0,125 | 42,5 |
| 6 | 0,150 | 47,5 |
| 7 | 0,200 | 53,0 |
| 8 | 0,250 | 54,8 |
| 9 | 0,300 | 57,2 |
| 10 | 0,350 | 57,6 |
| 11 | 0,400 | 56,8 |
| 12 | 0,500 | 57,2 |

Cantitatea de aur ce trece în depozitul catodic a fost calculată prin comparare cu o probă cu conținut de aur, ținînd cont de factorul de autoabsorbție și utilizînd relația cunoscută:

$$C_{Au} = C_{Au,et} \cdot \frac{I_0}{I_{0,et}}$$

unde

$$I_0 = \frac{I}{F}$$

în care $C_{Au,et}$ este concentrația aurului în etalon, I_0 — viteza de numărare maximă/cm² a probei cercetate, $I_{0,et}$ — viteza de numărare maximă/cm²

a probei de etalon, I — viteza de numărare a probei de cercetat, iar F — factorul de autoabsorbție, corespunzătoare grosimii probei și care se citește direct din curba de autoabsorbție.

Grosimea cuprului depus, s-a calculat din densitatea de curent catodică și durata electrolizei, randamentul de curent fiind în toate cazurile practic 100 %.

Valorile obținute pentru densități catodice diferite se văd în tabelul 2. Densitatea de curent anodică a fost de 1000 A/mp.

Tabelul nr. 2

Cantitatea de aur ce se depune pe un catod vibrat la diferite densități de curent

| Dens. catod A/m ² | Gros. cupru dep. mm | S. cm ² expus la măsur. | Imp. pe min. | Activ. max. imp/min I ₀ | I/I ₀ | I ₀ mm ² | g Aur pe tona cupru |
|------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1000 | 0,132 | 2,25 | 58,0 | 74,3 | 0,78 | 0,330 | 0,019 |
| | 0,132 | 2,17 | 59,6 | 76,5 | 0,78 | 0,340 | 0,019 |
| 2000 | 0,248 | 2,25 | 87,2 | 89,0 | 0,98 | 0,396 | 0,023 |
| | 0,248 | 2,23 | 86,8 | 88,6 | 0,98 | 0,398 | 0,022 |
| 3000 | 0,373 | 2,82 | 86,6 | 86,6 | 1,00 | 0,307 | 0,018 |
| | 0,186 | 2,78 | 97,0 | 105,0 | 0,92 | 0,320 | 0,023 |
| 4000 | 0,423 | 1,87 | 58,4 | 58,4 | 1,00 | 0,312 | 0,018 |
| | 0,504 | 1,50 | 83,6 | 83,6 | 1,00 | 0,558 | 0,032 |
| 5000 | 0,252 | 2,48 | 198,0 | 216 | 0,92 | 0,570 | 0,041 |

Cantitățile de aur ce se depun pe un catod vibrat, la trei densități diferite anodice de curent, sînt redată în tabelul 3. Densitatea de curent catodică a fost în toate cele trei cazuri egală cu 5000 A/mp.

Tabelul nr. 3

Cantitatea de aur ce se depune pe un catod vibrat la diferite densități anodice de curent

| Dens. anodic. A/m ² | Gros. cupru dep. mm | S. cm ² expus la măsurare | Imp. pe min. | Activ. max. imp/min I ₀ | I/I ₀ | I ₀ mm ² | g Aur pe tona cupru |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1000 | 0,504 | 1,5 | 83,6 | 83,6 | 1,00 | 0,558 | 0,032 |
| 1500 | 0,186 | 1,5 | 108 | 118 | 0,916 | 0,78 | 0,057 |
| 2000 | 0,125 | 2,25 | 113,4 | 115 | 0,76 | 0,512 | 0,037 |

În cazul unui catod staționar s-au putut obține depozite aderente la maximum 500 A/mp. Cîteva din datele obținute pentru un catod staționar la aceeași compoziție a electrolitului și temperatură, sînt trecute în tabelul 4. Densitatea anodică a fost 1000 A/mp.

Tabelul nr. 4

Cantitatea de aur ce se depune pe un catod staționar

| Dens. catod A/cm ² | Gros. cupru dep. mm | S. cm ² expus la măsurare | Imp. pe minut | Activ. max. imp./min | I/I ₀ | I ₀ mm ² | g Aur pe tona cupru |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------|----------------------|------------------|--------------------------------|---------------------|
| 200 | 0,011 | 2,25 | 15 | 208 | 0,74 | 0,925 | 0,067 |
| 500 | 0,028 | 2,25 | 64 | 342 | 0,186 | 1,52 | 0,111 |

Comportarea altor impurități în timpul rafinării cu catod vibrat s-a urmărit prin analiza spectrală, comparativ cu un cupru p.a. din import.

Rezultatele au fost următoarele:

— Cuprul electrolitic de proveniență Baia Mare prezenta slabe urme de argint. Restul elementelor nu se decelează.

— Cuprul p.a. import prezenta liniile argintului mult mai pronunțate. Restul elementelor nu se decelează.

— La cuprul obținut cu un electrod vibrat la 2000 și 4000 A/m² nu s-a decelat nici un element străin.

Din cele de mai sus rezultă că în cazul rafinării cuprului cu un catod vibrat, densitatea de curent catodică nu influențează sensibil cantitatea de aur ce trece în catod. Nici creșterea densității de curent anodice nu are o influență vizibilă asupra cantității de aur ce trece în depozitul catodic.

Rezultatele experimentale arată însă în mod evident că în cazul vibrării nici la densități de curent de 5000 A/m² nu se depune mai mult aur pe catod decît la 200 A/m² pe unul staționar.

Se poate deci afirma că mărirea densității de curent, concomitent cu vibrarea catodului, nu va duce la pierderi de aur față de procedeele actuale. Nici alte elemente nu se depun pe catodul vibrat la 4000 A/mp, în cantități mai mari decît pe un catod staționar la 200 A/mp.

Institutul politehnic Timișoara

BIBLIOGRAFIE

1. S. J. Walden, S. T. Henriksson etc., „J. Metals”, 11, 528 [1959].
2. Gh. Facsko, „Studii ceret. st. Acad. R.P.R.” Baza Timișoara, seria I, nr. 1-4, 143 [1955].
3. Gh. Facsko, „Lucrările celui de al XV-lea Congres I.U.P.A.C., Lisabona, 1957”, vol. I, p. 639.

ИНТЕНСИВНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ С ВИБРИРОВАННЫМ КАТОДОМ (II)

Катодическое осаждение золота при электролитическом рафинировании меди

(Резюме)

В работе исследуется осаждение золота в процессе рафинирования меди, при большой плотности тока, на вибрированном катоде. Ввиду этого, к рафинированной меди прибавляется активированное золото и следят за активностью катодной меди.

Опытные результаты показывают, что, в случае рафинирования меди при помощи вибрированного катода, плотность катодного тока не влияет на количество переходящего на катод золота. Повышение плотности анодного тока не влияет также на количество золота, переходящего в катодное отложение.

Опытные результаты явно показывают также, что в случае вибрирования, при плотностях тока в 4000—5000 A/m², не осаждается больше золота, чем при 200 A/m² на неподвижном катоде.

INTENSIVE KUPFERRAFFINATION MIT VIBRIERENDER KATHODE (II)

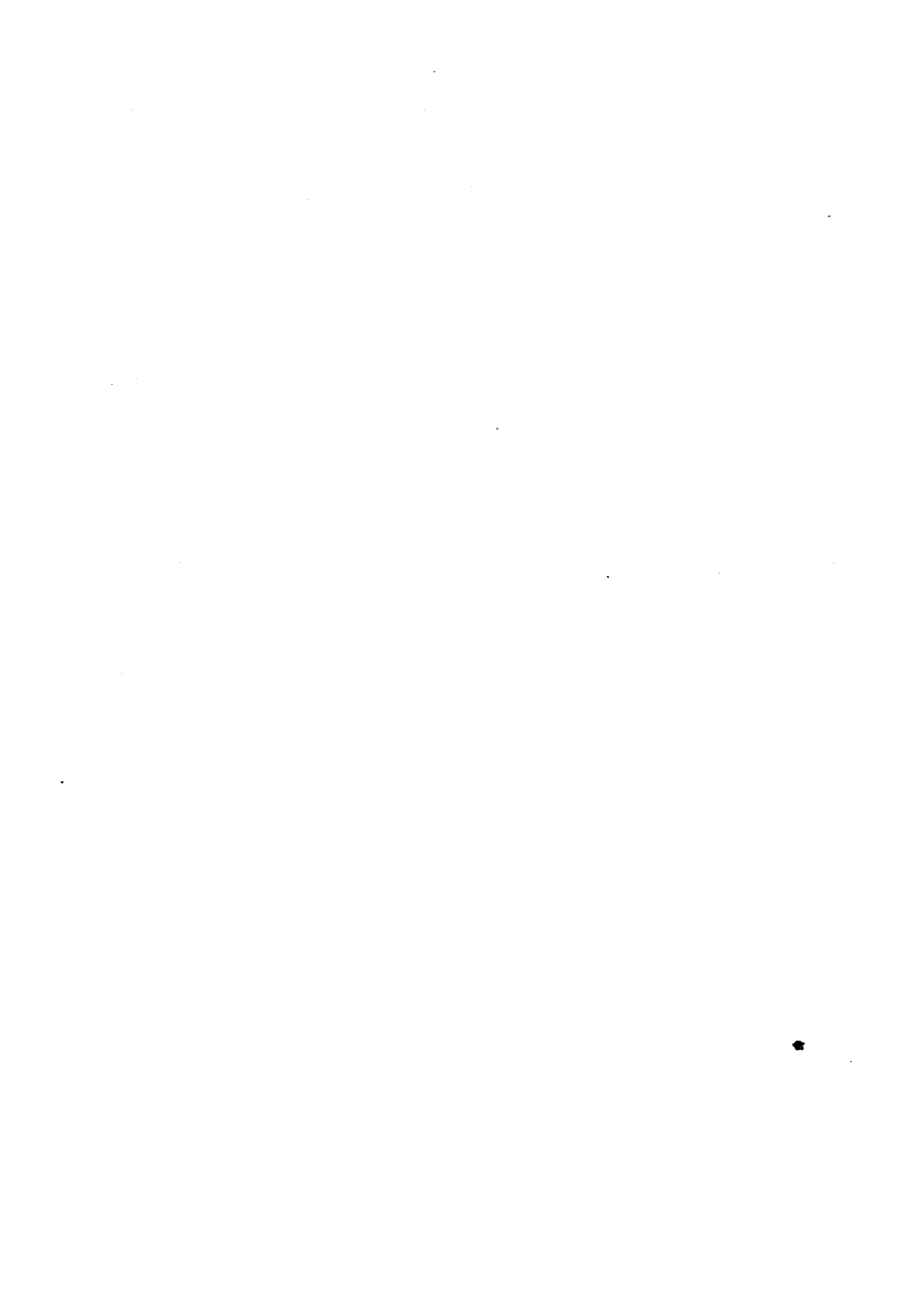
Kathodisches Kopräzipitieren von Gold bei elektrolytischer Kupferraffinierung

(Zusammenfassung)

In der Arbeit wird die Kopräzipitation des Goldes bei der Kupferraffination unter grosser Stromdichte auf einer vibrierenden Kathode studiert. Dem zu raffinierenden Kupfer wurde aktives Gold zugesetzt und die Aktivität des kathodischen Kupfers verfolgt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Kupferraffination mit vibrierender Kathode, die sich an der Kathode niederschlagende Goldmenge, von der kathodischen Stromdichte nicht wesentlich beeinflusst wird. Auch das Steigern der anodischen Stromdichte hat keinen merklichen Einfluss auf die im kathodischen Kupfer vorfindlichen Goldmengen.

Gleichfalls zeigen die experimentellen Resultate klar, dass an einer vibrierenden Kathode auch bei 4000–5000 A/qm Stromdichte, sich nicht mehr Gold oder andere Elemente abscheiden als bei 200 A/qm an einer stationären.



STUDIUL ASUPRA COMPORTĂRII CĂRBUNELUI DIN MINA VÎRZARI LA EXTRAȚIE SUB PRESIUNE CU SOLVENȚI

de

G. J. KULCSÁR, J. VODNÁR, L. JANKU, J. KOHÁN, E. HAMBURG

În scopul valorificării mai raționale și a obținerii unor produși mai valoroși, cărbunii tineri se prelucrează pe cale chimică, fie prin piroliză la diferite temperaturi, fie prin extracție cu solvenți organici.

Metodele prin distilare uscată în absența aerului sînt: semicarbonizarea (pînă la temperatura de 600—650°), cocsificarea la temperaturi mijlocii (700—900°) și cocsificarea la temperaturi înalte (peste 900°) [1].

Scopul extracției cu solvenți organici poate să fie.

1. Izolarea unor serii de substanțe bituminoase preexistente în cărbune (bitumenul ceros solubil în benzină, bitumenul rășinos solubil în alcool), fără ca moleculele să sufere vreo transformare chimică mai profundă, în scopul studierii compoziției chimice sau a obținerii de produși industriali cu punct de înmuiere ridicat (ceara montană) [2]. Metodele care fac parte din această grupă lucrează în condiții mai blînde, cu amestecuri azeotrope de solvenți, în jurul temperaturii de fierbere a acestora și la presiuni sub 5 atm. Produsul principal este ceara montană.

Industria cerei montane s-a dezvoltat în a doua jumătate a secolului trecut (1880) în urma cercetărilor asupra pyropissitului, descrise în disertația lui E. Riebeck [3], înaintată la universitatea din Freiburg.

2. Al doilea scop al extracției poate să fie solvirea cît mai perfectă a materialului organic aflat în cărbune. Pentru a atinge acest scop, se lucrează în condiții mai energice, la temperaturi mai ridicate (peste temperatura de descompunere a cărbunelui) și la presiuni mai mari, peste 5 atm. [4, 5, 6, 7,]. În cursul acestor tratamente materialul organic al cărbunelui suferă transformări chimice profunde, molecule mari se rup în molecule mai mici — care sînt solubile în solvenții respectiv — au loc degajări de gaze, hidrogenare etc.

Metodele care urmează scopul arătat pot fi împărțite în 3 grupuri:

- a) Metode care lucrează cu solvenți indiferenți.
- b) Metoda de extracție cu solvenți care înșiși reacționează cu cărbunele, dar nu are loc hidrogenare catalitică.
- c) Metode de extracție cu hidrogenare catalitică simultană.

Industria de prelucrare a cărbunilor prin extracție s-a dezvoltat foarte mult în ultimii 40—50 de ani; s-au construit întreprinderi mari în U.R.S.S., R.D.G., R.F.G., S.U.A. R.S.C. și în alte țări.

Avînd în vedere că R.P.R. are zăcăminte bogate în cărbuni tineri de calitate superioară, s-a considerat de interes un studiu asupra posibilităților de prelucrare a acestor materii prime.

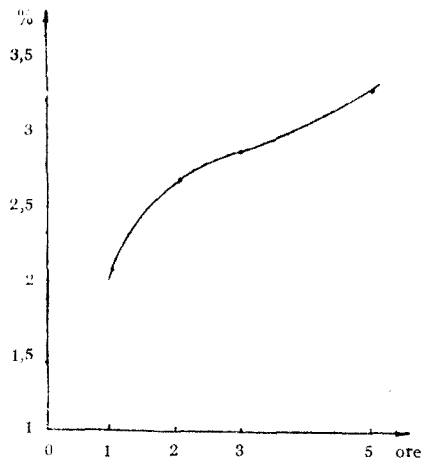


Fig. 1. Dependența între gradul de extracție și durata de extracție.

În cercetările de față, pe scară de laborator s-a întrebuițat o mostră de lignit provenit din mina Vîrzari, reg. Crișana, preluat după STAS 1372—50.

La determinarea conținutului în bitumen A prin extracție la presiune atmosferică în aparat Soxhlet [8], s-a lucrat cu amestec de benzen : alcool 2 : 1, cu o durată de extracție de 1 pînă la 5 ore.

Datele ilustrate în fig. 1 demonstrează dependența existentă între cantitatea de bitumen extras și durata extracției. La o durată de extracție de 1 oră se extrage 1,71% bitumen, iar în 5 ore 3,26%.

Tot în cadrul cercetărilor preliminare s-a determinat temperatura de descompunere a lignitului (temperatura de descompunere indică temperatura aproximativă la care se poate aștepta un randament maxim de extracție sub presiune). Din datele obținute reiese pentru temperatura de descompunere o valoare de 305°C.

Literatura de specialitate tratează încercări de extracție sub presiune folosind drept solvent benzen, xilen, tetralină, piridină, dioxan, chinolină, fenol, fenantren împreună cu acid oleic, cu stearat de etil și cu alte substanțe organice [9—18].

În lucrarea de față se vor prezenta rezultatele obținute cu tetralină cu interval de fierbere 205—207° și un amestec de orto-, meta- și para-xilen cu intervalul de fierbere de 138—144°C.

Lignitul luat în studiu a fost zdrobit într-o moară cu bile, din materialul obținut întrebuițându-se — potrivit indicațiilor bibliografice — probe cu granulația între 0,25 și 0,5 mm. Materialul sortat s-a uscat în atmosferă de bioxid de carbon la temperatura de 105°, pînă la greutate constantă.

Extracția a avut loc într-o autoclavă de oțel cu capac, cu o capacitate de 1,02 litri, așezată pe o mașină de scuturat acționată electric. Capacul autoclavei era prevăzut cu un robinet pentru luarea probei de gaz, un manometru și un tub de oțel pentru introducerea termometru-lui sau a termocuplului. Ritmul încălzirii s-a reglat cu un transformator. Fiecare probă de lignit în greutate de 100 g s-a tratat cu 200 g de solvent, timp de 3 ore, la temperatura respectivă.

După răcirea autoclavei a fost determinat volumul gazului conținut în ea, apoi o parte din acest gaz s-a captat pentru analiză într-un gazometru.

Produsul lichid și solid aflat în autoclavă a fost diluat și spălat printr-un filtru, cu o cantitate de benzen bine cunoscută. Pentru a putea determina exact cantitatea de substanță dizolvată, respectiv dezagregată, materialul aderat pe suprafața rezidului s-a extras cu benzen într-un aparat Soxhlet.

Rezultatele obținute cu tetralină sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabelul nr. 1

Producții extracției cu tetralină a lignitului de la Virzari

| Tempe- ratura °C | Producții gazoși, în litri | | | | | | | Volumul total al produșilor gazoși, în l | Randamen- tul extrac- ției în % |
|------------------------|---------------------------------------|----------------|------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---|---------------------------------------|
| | CO ₂ + H ₂ S | O ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ | nesatu- rați | N ₂ | | |
| 240 | — | — | — | — | — | — | — | 2,55 | 21,86 |
| 300 | 5,17 | 6,24 | 0,29 | 0,37 | 0,83 | 0,03 | 1,66 | 8,50 | 47,82 |
| 340 | 6,90 | 0,46 | 0,32 | 1,68 | 3,06 | 0,09 | 1,94 | 14,45 | 64,34 |
| 365 | 7,59 | 0,80 | 0,40 | 5,35 | 5,44 | 0,09 | 2,43 | 22,10 | 81,92 |
| 375 | 8,20 | 0,94 | 0,59 | 6,18 | 6,11 | 0,07 | 2,56 | 24,65 | 80,98 |
| 400 | — | — | — | — | — | — | — | — | 80,86 |

Din datele obținute la extracția cu tetralină a lignitului de la Virzari, reies următoarele :

1. randamentul optim, de aproape 82%, se obține la temperatura de 365°C ;

2. temperatura optimă de 365° este aproximativ cu 60° peste temperatura de descompunere a cărbunelui (305°), ceea ce se poate interpreta după Pott și Brocke prin ridicarea treptată a temperaturii de descompunere a cărbunelui în timpul extracției.

Materialul lichid rezultat după filtrarea și extracția rezidului solid nedezagregat, supus distilării pentru separarea solvenților, a devenit o substanță păstoasă de culoare brună - neagră, de consistența smoalei.

După distilarea benzenului s-a putut recupera numai o parte din tetralina utilizată, întrucît o mare parte a acestui solvent — cedînd hidrogen — s-a transformat în naftalină, care s-a găsit sub formă cristalizată în toate fracțiunile ce s-au distilat peste temperatura de 200°.

Experiențele de extracție cu xilen [19, 20] au fost executate în mod asemănător cu cele efectuate cu tetralină.

Din fig. 2 și 3 reiese creșterea cantității componentilor din faza gazoasă, exprimată în litri. Datele demonstrează foarte clar faptul că în jurul temperaturii de descompunere a cărbunelui degajarea tuturor componentilor fazei gazoase crește brusc, volumul total crescînd de la 3 l, cît era la 260°, la peste 11 l la 320°. Tot aceste cifre arată că scindarea bioxidului de carbon în cantități mai mari începe la o temperatură cu ceva mai joasă decît cea a metanului.

Randamentul de extracție cel mai ridicat, de 39,6%, se poate realiza la temperatura de 350°C.

În continuare s-a efectuat într-un aparat Soxhlet o extracție selectivă secundară a extractului obținut cu xilen, cu ajutorul unei serii de solvenți, indicată de V. Berti [21] pentru presiunea atmosferică: eter etilic, acetonă, benzen, cloroform, alcool metilic, alcool etilic, alcool amilic normal, piridină și acid acetic.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 2, din care reiese că randamente mai mari se obțin cu eter etilic (36,12%) și acetonă (26,61%). Reziduul rămas după fracționarea într-o cantitate de 25,0% este un material pămîntos brun închis.

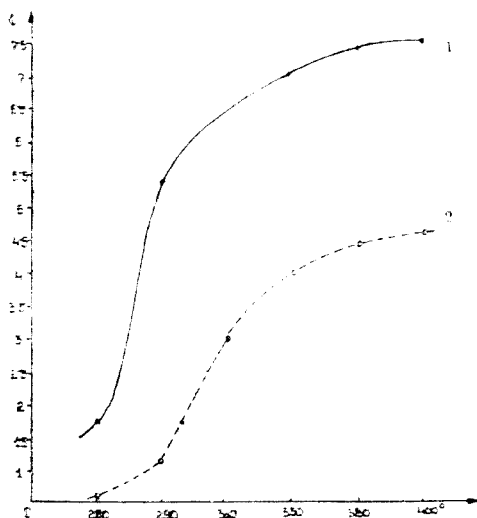


Fig. 2. Cantitățile de gaze formate (în l) în funcție de temperatură.

1 — bioxid de carbon; 2 — metan.

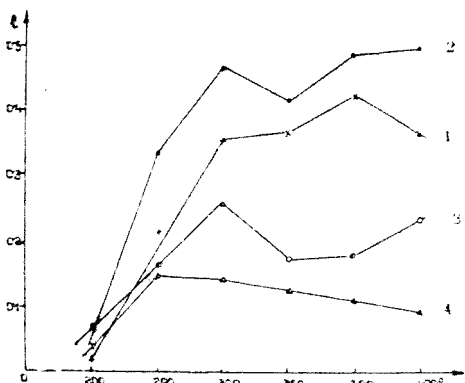


Fig. 3. Cantitățile de gaze formate (în l) în funcție de temperatură.

1 — oxigen; 2 — hidrogen; 3 — oxid de carbon; 4 — hidrocarburi nesaturate.

Tabelul nr. 2

Fracționarea selectivă a extractului primar obținut cu xilen la 350 C

| Solvent | Cantitatea extrasă în % |
|-----------------|-------------------------|
| Èter etilic | 36,12 |
| Acetonă | 26,61 |
| Benzen | 5,42 |
| Cloroform | 0,90 |
| Alcool metilic | — |
| Alcool etilic | — |
| n-Alcool amilic | 0,12 |
| Piridină | 3,98 |
| Acid acetic | 1,80 |
| Reziduuri | 25,06 |

Tabelul 3 cuprinde cîteva caracteristici ale extractului obținut cu xilen, precum și ale produselor obținute prin fracționarea

Tabelul nr. 3

Rezultatele analizei extractului, în %

| Solventul | Materii volatile | Carbon fix | Cenușă | Punctul de fumiere după Kraemer-Sarrows |
|-------------|------------------|------------|--------|---|
| Xilen | 32,31 | 55,13 | 1,90 | 30,0° |
| Èter etilic | 89,46 | 10,37 | 0,17 | 29,3° |
| Acetonă | 89,56 | 10,22 | 0,22 | — |

selectivă a acestuia cu eter etilic și acetonă. Constatarea cea mai importantă în cazul de față este că produșii extracției selective cu eter etilic și acetonă au un conținut în cenușă aproape de

10 ori mai mic decât extractul primar obținut cu xilen, iar dacă se raportează la cărbunele luat în studiu, conținutul în cenusă al extractului rezultat de la extracția selectivă scade la o sutime a valorii inițiale. Sărurile acizilor humici care se solvă în cursul extracției se adună în reziduuul extracției selective.

În continuare s-au făcut spectrele IR ale fracțiunilor obținute cu următorii solvenți: xilen, eter etilic, acetonă, benzen, cloroform, piridină. S-a efectuat și spectrul reziduiului rezultat după ultima fracționare [22].

S-a lucrat la aparatul UR-lo Zeiss Jena, cu fanta 4, întrebuintând prisma de clorură de sodiu în domeniul $700-1800\text{ cm}^{-1}$ și fluorură de litiu în domeniul $2800-3600\text{ cm}^{-1}$.

Spectrele au fost efectuate: a) fără solvent, topindu-se substanța între două ferestre de ClNa ; b) cu metoda suspensiei în nujol.

Studiind spectrele, se poate constata că toate au aspectul unor amestecuri de substanțe de tip asemănător.

S-au găsit benzi caracteristice legăturilor OH în domeniul numerelor de undă $3200-3600\text{ cm}^{-1}$; benzi atribuite vibrațiilor grupării CH aromatice între $3000-3100\text{ cm}^{-1}$; spectrele cercetate prezintă de asemenea și absorbții între $700-900\text{ cm}^{-1}$, în care domeniul se pot afla și vibrațiile de deformare ale legăturilor CH din benzenul mono- sau bi-substituit; grupările CH_2 și CH_3 dau maxime intense în domeniul $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, de asemenea și în domeniile spectrale 1460 și 1380 cm^{-1} ; în domeniul spectral 1700 cm^{-1} apar benzi care pot fi atribuite legăturilor $\text{C}=\text{O}$; între $1590-1610$, o bandă caracteristică vibrațiilor legăturii $\text{C}=\text{C}$ din hidrocarburile aromatice.

Deși aspectul general al spectrelor este același, se găsește mici deplasări ale unor benzi sau diferențe de nuanțe între spectrele individuale. Din studiul spectrelor IR se poate conchide că produsele obținute prin extracție selectivă conțin amestecuri de substanțe de tip asemănător, în a căror molecule s-au putut identifica, cu ajutorul spectrelor infra-roșii, un număr de legături și grupări chimice.

Comparând rezultatele celor două serii de extracții sub presiune cu tetralină și xilen, se constată următoarele:

1. Temperatura la care se obține extracția maximă este aproximativ aceeași (365° , respectiv 350°).

2. Randamentul maxim de extracție folosind xilenul este de $39,6\%$, iar în cazul tetralinei este aproximativ de două ori mai mare (82%).

3. Cantitatea de metan format în urma reacțiilor chimice care au loc la extracția sub presiune cu xilen este aproximativ de 4 l, iar la extracția cu tetralină este aproape de 1,5 ori mai mare ($5,44\text{ l}$).

4. Cantitatea de hidrogen în faza gazoasă la extracție cu xilen este în jur de $0,35\text{ l}$, iar în cazul tetralinei este mai mult de 15 ori mai mare ($5,35\text{ l}$). Hidrogenul se formează prin dehidrogenarea tetralinei în naftalină. Prezența acestui hidrogen provoacă o dezagregare mai înaintată a moleculelor organice cu greutate moleculară mare, în substanțe cu molecule mai mici, care în condițiile existente în autoclavă sînt solubile în solvent. Hidrogenul degajat reacționează în primul rînd cu legăturile de oxigen. În cursul tratamentului are loc și o hidrogenare

slabă, așa încît materialul extras nu corespunde în întregime cu componentele de structură ale cărbunelui.

Bazîndu-ne pe faptul că la extracția cu tetralină — adică cu un solvent care el însuși reacționează cu cărbunele și în lipsa hidrogenării catalitice — este realizabil un randament de extracție de peste 80 %, se poate trage concluzia că lignitul de la Vîrzari ar corespunde bine unei prelucrări prin extracție cu hidrogenare catalitică simultană, la un produs care poate fi folosit și drept combustibil pentru motoare cu ardere internă.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. K. Winnacker, E. Weingaertner, *Tehnologia chimică organică*, vol. I, Editura tehnică, București, 1958, p. 233.
2. I. G. C. Dryden, „Discus. Faraday Soc.”, **11**, 28 [1951].
3. Müller-Graf, *Kurzes Lehrbuch der Technologie der Brennstoffe*, F. Deuticke, Wien, 1939, p. 142.
4. B. S. Biggs, „J. Amer. Chem. Soc.”, **58**, 484 [1936].
5. W. Hauswald, „Braunkohle-Wärme-Energie”, **2**, 285 [1950].
6. I. G. C. Dryden, „Nature” London, **166**, 561 [1950].
7. I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., Engl. Pat. 309229.
8. W. Schreider, H. Tropsch, „Gesamm. Abhandl. Z. Kenntn. d. Kohle”, **2**, 58 [1917].
9. I. G. C. Dryden, „BCURA Monthly Bull.”, **13**, 113 [1949].
10. E. Berl, D.R.P. 411540, 31, 3, 1925.
11. Brevet Česoslavia 13156.
12. H. Novák, „Kornický Vestník, Palivo a Topení”, **24**, 15—20 [1923].
13. H. Novák, J. Hubáček, „Hornický Vestník, Palivo a Topení”, **23**, 165, 187 [1927].
14. I. Ubalini, A. Mariotti, „Atti X. Congr. Intern. Chim.”, Roma, 3, 665 [1938].
15. K. Fujimura, „J. Soc. Chem. Ind. Japan”, **33**, 201 B [1930].
16. G. Staemmler, „Brennstoff-Chemie”, **11**, 281 [1930].
17. A. Sándor, „Annales Asoc. quim. Argentina”, **20**, 51 [1932].
18. A. Westlin, A. Bresle, „Iva”, **21**, 208 [1950]; **22**, 46 [1951].
19. A. Grün, E. Ulbrich, „Brennstoff-Chemie”, **2**, 11 [1922].
20. I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., Engl. Pat. 320918.
21. V. Berti, B. Casu, C. Manzi, C. Padovani, C. Siniramed, „La rivista dei combustibili”, **9**(1), 5 [1955].
22. C. Norman și C. Sándorfy, *Chemical Applications of Spectroscopy*, New York, Ed. Interscience Publishers, 1956.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕЙ ИЗ ШАХТЫ ВЪРЗАРЬ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

(Резюме)

В настоящей работе приводятся результаты исследований экстракции с ксилолом и тетралином, проведенных под давлением на молодых углях, добытых в шахте Вързарь (Область Бихор).

В числе предварительных исследований определилось содержание битума А (при длительности экстракции 5 часов) и точка разложения данных углей.

Максимальный выход экстракции с помощью ксилола — 39,6%, по отношению к горючему веществу, и получен при длительности обработки 3 часов и при температуре в 350°.

Соответствующие значения, в случае экстракции с помощью тетралина, следующие: температура в 365°, длительность добывания — 3 часа и выход — 81,92%.

Сравнивая данные, полученные с обоими растворителями, можно установить, что в присутствии газового водорода, образованного при дегидровании тетралина (явление, вытекающее из анализа газов, вынятых из автоклава), имеет место дезагрегация компонентов органического вещества с большим молекулярным весом, превращаясь в растворимые молекулы.

Из полученных результатов ясно выходит, что угли шахты Вырзарь можно успешно обработать каталитическим гидрированием, ввиду получения более лёгких углеводородов, соответствующих горючим использованным двигателями внутреннего сгорания.

ETUDE DU COMPORTEMENT DU CHARBON DE LA MINE DE VÎRZARI À L'EXTRACTION SOUS PRESSION AVEC DES SOLVANTS

(Résumé)

Les auteurs présentent les résultats de recherches sur l'extraction au xylène et à la tétraline, effectuées sous pression sur du charbon jeune provenant de la mine de Virzari (Rég. Bihor).

Des recherches préliminaires ont déterminé le contenu en bitume A (pour une durée d'extraction de 5 heures) et le point de décomposition de ce charbon.

Le rendement maximum d'extraction au xylène, obtenu pour une durée de traitement de 3 heures et à la température de 350°, est de 39,6% par rapport à la substance combustible.

Les valeurs correspondantes dans le cas de l'extraction à la tétraline sont : température 365°, durée d'extraction 3 heures, rendement 81,92%.

En comparant les données obtenues avec les deux solvants, on peut constater qu'en présence de l'hydrogène gazeux qui se forme lors de la déshydrogénation de la tétraline (ce qui ressort de l'analyse des gaz retirés de l'autoclave) il se produit une désagrégation des composants de la substance organique à grand poids moléculaire et une transformation de ceux-ci en molécules solubles.

Des résultats acquis il ressort clairement que le charbon de la mine de Virzari pourrait être soumis avec succès à une hydrogénation catalytique, en vue d'obtenir des hydrocarbures légers correspondant aux carburants employés dans les moteurs à combustion interne.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FENOMENELOR CARE AU LOC LA OZONIZAREA AERULUI ȘI ANALIZA AERULUI OZONIZAT

de

G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, H. SZÖCS

În lucrarea de față se studiază formarea oxizilor de azot și a ozonului la ozonizarea aerului în funcție de intensitatea câmpului electric din ozonizor, iar în continuare se dau doua metode analitice pentru dozarea oxizilor de azot și a ozonului în aerul ozonizat.

În literatura de specialitate se obișnuiește să se indice tensiunea electrică la bornele ozonizorului pentru caracterizarea câmpului electric în care are loc ozonizarea oxigenului, respectiv a aerului.

Avînd în vedere că intensitatea câmpului electric existentă între suprafețele vecine ale spațiului — în care are loc formarea ozonului — nu corespunde tensiunii la borne, era necesară determinarea valorii reale a intensității, ceea ce s-a făcut pe baza următoarelor considerente.

În ozonizoarele de laborator [1] spațiul în care are loc reacția chimică — care se realizează pe seama energiei electrice — este delimitat de doi cilindri concențrici, așa cum arată fig. 1, în secțiune orizontală.

Cilindrii sînt confecționați din material izolant (sticlă dielectrică) prin care se aplică tensiunea înaltă. Din punct de vedere electric sistemul este echivalent cu un condensator cilindric cu dielectric stratificat [2], compus din trei condensatoare, determinate geometric de razele $r_1 - r_2$, $r_2 - r_3$ și $r_3 - r_4$.

Tensiunea U aplicată între cei doi electrozi este divizată în trei (U_1 , U_2 și U_3) prin divizorul capacitiv de tensiune.

Aplicînd legea lui Ohm și relațiile referitoare la capacitatea conden-

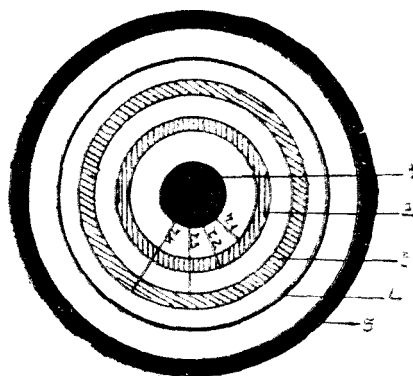


Fig. 1. Secțiunea orizontală a celulei ozonizorului.

1 — electrod central; 2, 3 — pereți de sticlă ai celulei; 4 — electrodul exterior circular; 5 — vasul exterior.

satorului, pentru tensiunea parțială U_2 , a spațiului de reacție, se poate deduce formula:

$$U_2 = U \frac{\ln \frac{r_3}{r_4}}{\varepsilon_{2,3}} \cdot \frac{1}{\frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{\varepsilon_{1,2}} + \frac{\ln \frac{r_3}{r_2}}{\varepsilon_{2,3}} + \frac{\ln \frac{r_4}{r_3}}{\varepsilon_{3,4}}}$$

În această formulă r_1 , r_2 , r_3 și r_4 sînt razele sistemului de condensator cilindric, iar $\varepsilon_{1,2}$, $\varepsilon_{3,4}$ constantele dielectrice ale sticlei ($\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{3,4}$), respectiv ale gazului ($\varepsilon_{2,3}$).

În cercetările noastre anterioare studiind oxidarea hidrocarburilor prin inițiere cu ozon, am ajuns la presupunerea că la ozonizarea aerului trebuie să se formeze în câmpul electric și oxizi de azot.

S-a demonstrat justetea acestei presupuneri; după descompunerea termică a ozonului, prezența bioxidului de azot a putut să fie pusă în evidență cu brucină.

În continuare s-a studiat dependența formării bioxidului de azot și a ozonului în funcție de intensitatea câmpului electric din ozonizor. Tabelul cuprinde datele referitoare la aceste determinări executate cu o viteză volumară constantă de 12,33 l pe oră aer.

Tabelul nr. 1

Dependența formării bioxidului de azot și a ozonului în funcție de intensitatea câmpului electric

| Intensitatea câmpului electric, V/mm | O ₃ în % vol. | NO ₂ în % vol. | [NO ₂] [O ₃] |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
| 4000 | 1,52 | 0,000 | 0,000 |
| 4400 | 1,76 | 0,028 | 0,016 |
| 4800 | 2,00 | 0,126 | 0,063 |
| 5200 | 2,20 | 0,224 | 0,102 |
| 5600 | 2,59 | 0,320 | 0,124 |
| 6000 | 2,40 | 0,420 | 0,175 |
| 6400 | 2,19 | 0,507 | 0,232 |

Din rezultatele obținute reiese faptul că la început, cu creșterea tensiunii de ozonizare crește și concentrația ozonului, atingînd valoarea maximă de aproximativ 2,60% la intensitatea câmpului de 5600 V/mm, iar după aceea scade.

În ceea ce privește bioxidul de azot, datele obținute arată o creștere a concentrației cu tensiunea de ozonizare de la 0,028% — pentru 4400 V/mm — la 0,507% — pentru 6400 V/mm. Punctele respective se așează de-a lungul unei drepte.

Datele referitoare la formarea bioxidului de azot, ozon și raportul acestor două mărimi, în funcție de viteza volumară la intensitatea constantă a câmpului de ozonizare de 6667 V/mm sînt reprezentate în fig. 2, 3 și 4.

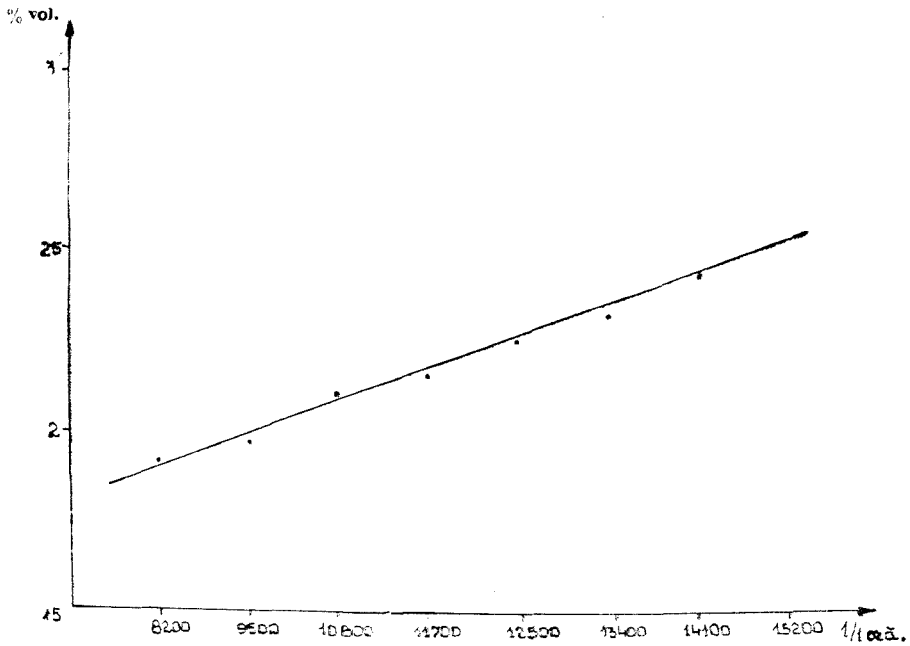


Fig. 2. Concentrația ozonului în funcție de viteza volumară.

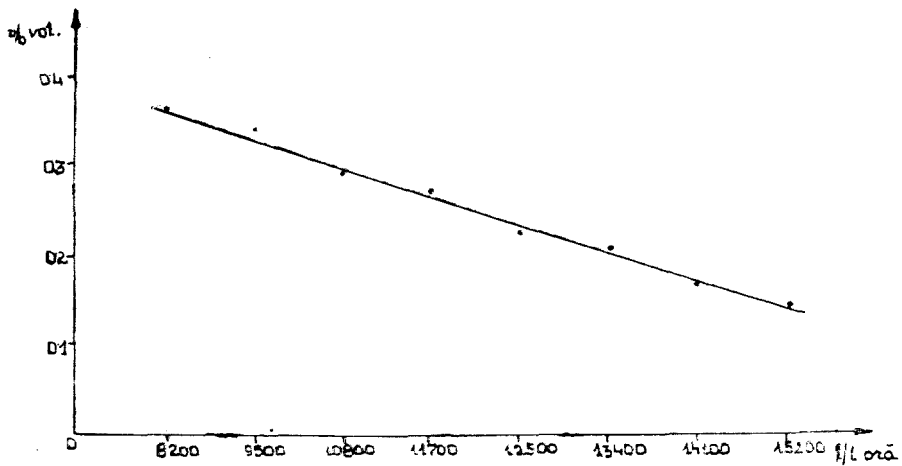


Fig. 3. Concentrația biosxidului de azot în funcție de viteza volumară.

Alura curbelor arată că concentrația bioxidului de azot și raportul între bioxid de azot și ozon scade aproape linear cu creșterea vitezei volumare și crește concentrația ozonului.

Un alt scop fixat era găsirea unei metode analitice simple pentru dozarea simultană a ozonului și a bioxidului de azot.

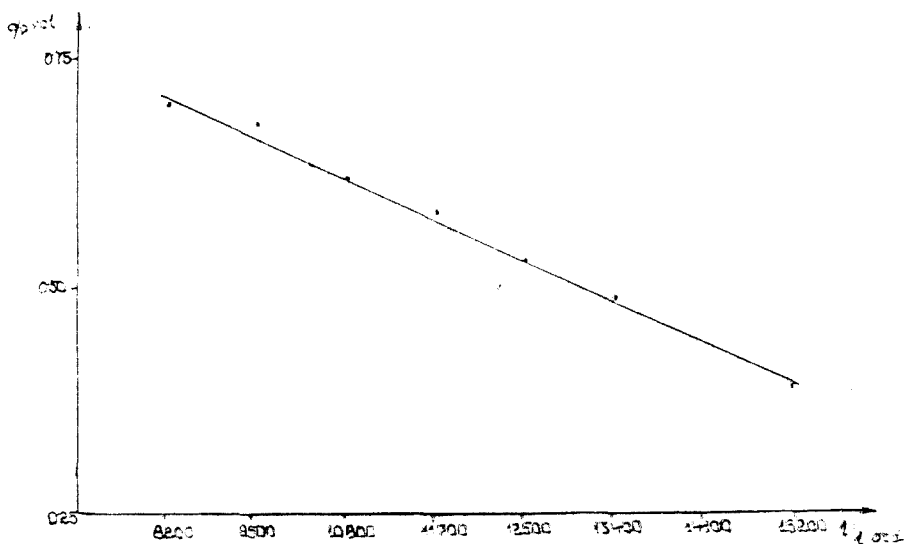


Fig. 4. Raportul $\frac{NO_2}{O_3}$ în funcție de viteza volumară

Schema aparaturii folosite la experiențele efectuate a fost aceea din fig. 5. Aerul comprimat din butelia 1 a fost trecut cu o viteză volumară constantă prin debitostatul 2 [3], prin instalația de purificare 3

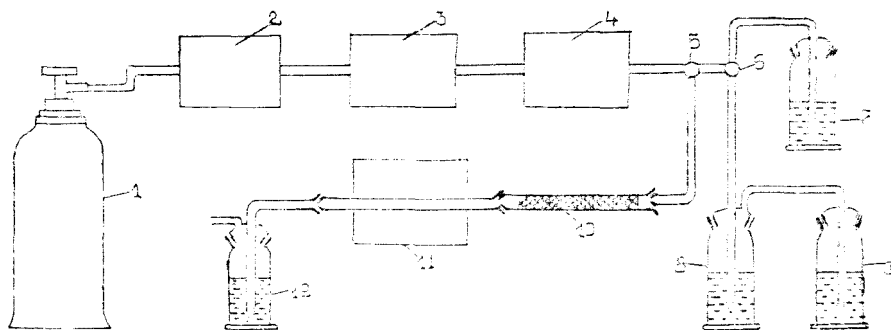


Fig. 5. Schema aparatului folosit.

1 — butelie pentru aer; 2 — debitostat; 3 — instalație de purificare; 4 — ozonizor.
5, 6 — robinete cu trei cai; 7, 8, 9, 12 — vase de spălare; 10 — tub cu material adsorbant; 11 — cuptor.

și prin bateria de ozonizare 4. Cu ajutorul robinetelor cu trei căi 5 și 6 a putut să fie dirijat amestecul gazos în trei direcții diferite. Vasul de spălare 7 conținea o soluție de NaOH 10%, în vasele 8 și 9 se afla o soluție de iodură de potasiu 5%. Tubul 10 era umplut cu caolin activat [4]. Cu ajutorul captorului 11 enplat cu un termoregulator s-au putut menține temperaturi constante ($\pm 2^\circ\text{C}$). În vasul de absorbție pentru dozarea ozonului, respectiv a oxizilor de azot era fie o soluție de iodură de potasiu, fie o soluție de H_2O_2 3%.

Conținutul în ozon și în oxizi de azot la amestecului gazos s-a modificat după necesitate, variind intensitatea cimpului electric în ozonizor.

Oxizii de azot în prezența ozonului pot fi dozați după metoda lui Francis și Parson [5]. În prima fază a dozării la temperaturi joase (-120°), realizate cu oxigen lichid, într-un tub umplut cu silicagel se condensează bioxidul de azot împreună cu ozonul. În a doua fază se separă prin evaporare consecutivă mai întâi ozonul, iar după aceea bioxidul de azot, folosind un curent de oxigen, care antrenează bioxidul de azot printr-o soluție de apă oxigenată. Acidul azotic format în soluția de apă oxigenată poate fi titrat cu hidroxid de sodiu sau dozat colorimetric cu m-xilenol [6].

Metoda lui Francis și Parson este destul de pretențioasă în ceea ce privește aparatura și din acest motiv poate fi aplicată numai în laboratoare bine utilate. Datorită acestui fapt s-a căutat o metodă mai accesibilă și mai ușor de executat.

Ca bază de plecare la cercetările de față s-a luat comportarea termică diferită a bioxidului de azot și ozonului.

G. B. Kistiakovsky [7] și W. Hadley [8] au demonstrat că bioxidul de azot nu se descompune termic sub temperatura de 600°C .

Studiind stabilitatea termică a ozonului Th. Andrews și P. G. Tait [9] au găsit că ozonul se descompune complet la 270° . Experiențele lui C. Engler și C. Wild [10] executate la 260° au justificat constatarea de mai sus. Cercetind descompunerea termică a ozonului a ajuns la concluzia că ea decurge în fază omogenă ca o reacție de ordinul doi. Clement [11] a determinat experimental constanta de viteză a reacției și rezultatele lui concordă cu cele calculate cu ajutorul ecuației de aproximație a lui van't Hoff: viteza reacției crește repede cu temperatura.

Efectuând mai multe experiențe la temperaturi diferite, am găsit că temperatura optimă pentru descompunerea ozonului este 300°C .

În posesia acestor date s-au efectuat o serie de experiențe în care s-a lucrat cu amestecuri gazoase de diferite compoziții cu scopul stabilirii reproductibilității metodei. Rezultatele acestor experiențe sînt cuprinse în tabelul 2.

La aceste cercetări s-a lucrat cu aparatura din fig. 5, scoțind tubul 10 care conține substanța de absorbție.

Rezultatele obținute, așa cum reiese din tabelul 2, sînt reproductibile și ca urmare metoda poate fi folosită la dozarea cantitativă a oxizilor de azot în prezența ozonului.

Tabelul nr. 2

Determinarea oxizilor de azot în prezența ozonului

| Nr. crt. | O ₃ în % vol. | N ₂ O ₃ în % vol. | Nr. crt. | O ₃ în % vol. | N ₂ O ₅ în % vol. |
|----------|--------------------------|---|----------|--------------------------|---|
| 1 | 1,68 | 0,05 | 10 | 2,06 | 0,19 |
| 2 | 1,67 | 0,05 | 11 | 2,06 | 0,19 |
| 3 | 2,03 | 0,12 | 12 | 2,06 | 0,19 |
| 4 | 2,00 | 0,13 | 13 | 1,49 | 0,24 |
| 5 | 2,01 | 0,13 | 14 | 1,49 | 0,24 |
| 6 | 1,82 | 0,14 | 15 | 1,15 | 0,27 |
| 7 | 1,82 | 0,14 | 16 | 1,15 | 0,27 |
| 8 | 1,48 | 0,18 | 17 | 0,77 | 0,38 |
| 9 | 1,48 | 0,18 | 18 | 0,77 | 0,38 |

Determinarea oxizilor de azot în prezența ozonului se efectuează prin trecerea amestecului printr-un tub de sticlă încălzit la 300° — pentru descompunerea termică a ozonului — iar oxizii de azot sînt reținuți sub formă de acid azotic, barbotînd amestecul gazos printr-o cantitate de 100 ml soluție de apă oxigenată 3%, aflată într-un spălător de gaz cu placă de sticlă poroasă. Acidul azotic format se titrează cu hidroxid de sodiu 0,01 N, folosind drept indicator roșu de metil.

Încercările de a separa ozonul de oxizii de azot și de a-l doza, datează din mijlocul secolului trecut.

Încă în anul 1845 C. F. Schönbein [12] a avut ideea de a separa ozonul de gazele însoțitoare prin lichefiere, însă tehnica temperaturilor scăzute de atunci nu a putut realiza temperaturile suficient de joase necesare pentru acest scop (sub -120°C).

Cu 60 de ani mai tîrziu Fischer și Marx [13] au separat ozonul de oxizii de azot prin distilare fracționată, dar metoda lor nu corespundea încă scopurilor analitice.

În 1943 E. Briner și A. Lachman [14] elaborează o metodă de dozare a ozonului în prezența oxizilor de azot. După această metodă ozonul prima dată este adsorbit din amestecul gazos la -65° de silicagel, iar după desorbție trecut printr-o soluție neutră de iodură de potasiu și determinat prin titrarea cu tiosulfat de sodiu a iodului pus în libertate.

Rezultate mai precise obțin J. L. Edger și F. A. Paneth [15] trecînd amestecul gazos prin silicagel răcit la temperatura aerului lichefiat.

În vederea elaborării unei metode analitice mai simple s-a pornit de la o comunicare a lui S. N. Ganz [16], în care recomandă aluminosilicații activați ca substanțe absorbante în scopul recuperării oxizilor de azot din gazele industriale reziduale.

În cercetările noastre am folosit un caolin chinezesc activat după metoda indicată de B. A. Kopylev [3] și colaboratorii săi.

Pentru controlul conținutului în ozon în amestec gazos care conține și oxizi de azot s-a folosit metoda indirectă, determinînd mai întîi miliechivalenții de iod corespunzători sumei ozonului și oxizilor de

azot — prin barbotarea gazelor printr-o soluție de iodură de potasiu aflată în vasele 8 și 9 — iar după distrugerea termică a ozonului în cuptorul 11 la 300° s-au captat oxizii de azot sub formă de acid azotic într-o soluție de apă oxigenată aflată în vasul 12 și s-a dozat acidul azotic cu hidroxid de sodiu. Din aceste două valori obținute s-a calculat concentrația ozonului în amestecul gazos.

La verificarea metodei directe pentru dozarea ozonului în prezența oxizilor de azot (prin eliminarea oxizilor de azot adsorbându-i pe caolin activat și dozând ozonul pe cale iodometrică) trebuie găsit răspuns la două întrebări: 1. dacă caolinul activat reține în întregime oxizii de azot din amestecul gazos trecut prin el, 2. dacă caolinul nu descompune sau nu reține ozonul.

În scopul elucidării primei întrebări s-au condus gazele prin tubul 10 cu caolin activat și prin cuptorul 11 încălzit la 300° pentru descompunerea termică a ozonului. În vasul 12 era o soluție de apă oxigenată de 3%, în care oxizii de azot din gaze sînt captați în formă de acid azotic și pot fi determinați prin titrare cu hidroxid de sodiu 0,01 N. Experimentele au demonstrat că prezența oxizilor de azot după trecerea gazelor prin caolin activat nu a putut fi pusă în evidență nici prin titrare și nici cu brucină.

A doua întrebare s-a elucidat în felul următor. Gazele s-au condus prin tubul 10 direct în vasul 12 — în care se afla o soluție de iodură de potasiu, fără descompunerea termică prealabilă a ozonului. Ozonul a pus în libertate o cantitate echivalentă de iod. Comparînd valorile obținute pentru ozon prin această metodă directă cu cele determinate cu ajutorul metodei indirecte (descrisă mai sus) cuprinse în tabelul 3, se poate trage

Tabelul nr. 3

Dozarea ozonului în prezența oxizilor de azot

| M-echivalent iod corespunzător conținutului în | | | | N ₂ O ₅ în % vol. | O ₃ în % vol. după metoda directă | O ₃ în % vol. după metoda indirectă | Diferența dintre metoda directă și indirectă în % vol. |
|--|--|--------------------------------------|------------------------------------|---|--|--|--|
| O ₃ + N ₂ O ₅ | N ₂ O ₅ după descompunerea termică | O ₃ prin metoda indirectă | O ₃ prin metoda directă | | | | |
| 258 | 12 | 246 | 231 | 0,14 | 2,21 | 2,35 | 0,14 |
| 238 | 12 | 226 | 213 | 0,13 | 2,07 | 2,20 | 0,13 |
| 233 | 12 | 221 | 213 | 0,10 | 2,04 | 2,17 | 0,08 |
| 240 | 19 | 221 | 214 | 0,06 | 1,89 | 1,96 | 0,07 |
| 230 | 63 | 167 | 158 | 0,18 | 1,40 | 1,48 | 0,08 |
| 250 | 82 | 168 | 160 | 0,24 | 1,41 | 1,49 | 0,08 |
| 230 | 97 | 133 | 127 | 0,29 | 1,12 | 1,18 | 0,06 |
| 216 | 129 | 87 | 80 | 0,38 | 0,70 | 0,77 | 0,07 |

concluzia că oxizii de azot sînt reținuți în întregime de caolinul activat din amestecul gazos, iar ozonul nu este nici reținut, nici descompus de caolin, așa încît metoda descrisă poate fi folosită pentru dozarea directă a ozonului în prezența oxizilor de azot.

BIBLIOGRAFIE

1. Hermann Löss, *Anorganische-Chemische Experimentierkunst*, Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1959, p. 558.
2. C. A. Crug, *Bazele electrotehnicii*, vol. 1, Ed. tehnică, București, 1952.
3. G. J. Kulcsár, M. Kulcsár-Novaková, „*Studii cerc. chimie*” Cluj”, VII, vol. 1-4, 119 [1956].
4. B. A. Kopylov, D. G. Traber, M. M. Sicev, V. A. Grigor, *Rukovodstvo k praktičeskim razmatianijam po obščej himičeskoj tehnologii*, Goshimizdat, Moscova, 1958, p. 44.
5. A. G. Francis și A. J. Parson, „*The Analyst*”, 50, 262 [1925].
6. W. C. Mc Vey, „*J. Assoc. Offic. agric. Chem.*”, 18, 459 [1935].
7. C. B. Kistiakovsky și G. G. Volpi, „*Journal chimie physique*”, 27, nov., 1141 [1957].
8. W. Hadley și E. Noborn, „*Journal chim. physique*”, 27, nov., 1156 [1957].
9. Th. Andrews și P. G. Tait, „*Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von Pogendorff”, 112, 249 [1956].
10. C. Engler C. Wild, „*Berichte d. Dtsch. Chem. Ges.*”, 29, 1834 [1896].
11. J. K. Clement, „*Ann. der Physik*”, 14, 341 [1904].
12. C. P. Schöbnein, „*Ann. der Physik u. Chemie*”, 65, 69 [1845].
13. P. Fischer, H. Marx, „*Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.*”, 39, 2555 [1906].
14. E. Briner, A. Lachman, „*Helvetica chimica acta*”, 26, 346 [1943].
15. J. L. Edger, F. A. Paneth, „*Journal of the Chemical Society of London*”, 511 [1941].
16. S. N. Ganz, „*Jurnal prikladnoi himii*”, 31, 3, 360 [1958].

К ИССЛЕДОВАНИЮ ЯВЛЕНИЙ, ИМЕЮЩИХ МЕСТО ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ВОЗДУХА И АНАЛИЗЕ ОЗОНИРОВАННОГО ВОЗДУХА

(Резюме)

В настоящей работе дается математическое соотношение с помощью которого можно вычислить напряжённость электрического поля в лабораторных озонаторах, познавая электрическое напряжение, применённое между обоями электродами.

Затем показывается, что одновременно с образованием озона образуются и окиси азота, и дается зависимость, которая существует между концентрацией озона и окисью азота, в зависимости от напряжённости электрического поля в озонаторе.

В продолжение даются два аналитических метода для прямой дозировки озона и окисей азота, в присутствии обоих компонентов озонированного воздуха. 1. При определении окисей азота озон разлагается термически и титруется азотная кислота, образованная с помощью раствора гидроксида натрия. 2. Озон дозируется йодометрически после выделения окисей азота из газовой смеси посредством адсорбции на активированном каолине.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES QUI ONT LIEU LORS DE L'OZONISATION DE L'AIR ET ANALYSE DE L'AIR OZONISÉ

(Résumé)

Les auteurs donnent une relation mathématique permettant de calculer l'intensité du champ électrique dans l'ozonisation de laboratoire si l'on connaît la tension électrique appliquée entre les deux électrodes.

Ils montrent ensuite qu'en même temps que l'ozone, il se forme aussi des oxydes d'azote et ils précisent la dépendance existant entre la concentration de l'ozone et celle des oxydes d'azote en fonction de l'intensité du champ électrique de l'ozoniseur.

On expose ensuite deux méthodes analytiques pour le dosage direct de l'ozone et des oxydes d'azote en présence des ces deux composants dans l'air ozonisé. 1. Lors de la détermination des oxydes d'azote on décompose thermiquement l'ozone et on titre l'acide azotique formé avec une solution d'hydroxides de sodium. 2. L'ozone est dosé iodométriquement après qu'on a éliminé du mélange gazeux les oxydes d'azote, par adsorption sur kaolin activé.

STUDIUL CHIMIC ȘI FIZIC AL CĂRBUNILOR DIN R.P.R. (I)

Grupările funcționale cu oxigen

de

PAUL KRÖBL și IOSIF WAGNER

În legătură cu studierea proprietăților cărbunilor în țara noastră, pînă în prezent au apărut multe lucrări științifice, mai ales ale prof. I. B l u m și colaboratorilor săi [1-6], care au încercat valorificarea cărbunilor indigeni în vederea obținerii unui cocs metalurgic de o calitate superioară.

Cu studierea structurii chimice a cărbunilor indigeni au apărut totuși puține lucrări și tocmai în această direcție se îndreaptă studiile noastre care pot aduce contribuțiuni în problema folosirii mai raționale și mai economice a combustibililor solizi.

După cum se știe cele trei elemente constitutive principale ale cărbunilor sînt : carbonul hidrogenul și oxigenul. Mulți cercetători au dovedit că oxigenul este un element constituțional foarte important, care determină proprietățile cărbunilor în procesele de cocsificare, în procesele de oxidare etc.

C. G e o r g i a d i s [7] a tras concluzia că aproape tot oxigenul face parte dintre elementele fundamentale din care este clădit cărbunele, și nu aparține unei mici fracții bogate în oxigen a cărei cantitate ar varia de la un cărbune la altul. Din această concluzie reiese că în nici un fenomen la care participă cărbunele nu putem neglija acțiunea conținutului de oxigen. Pe baza celor spuse mai înainte devine evident că cunoașterea felului de fixare a oxigenului în cărbune înseamnă un pas înainte pe drumul chimiei cărbunelui.

În cărbuni pot fi găsite următoarele grupări funcționale cu oxigen : carboxil, hidroxil (acid și neacid), carbonil (cetonic sau chinonic), esteri (mai ales sub formă lactonică), peroxizi sau hiperoxizi și eteri (lineari sau ciclici).

În legătură cu elaborarea metodelor de dozare a acestor grupări funcționale putem cita o serie de comunicări [8—14]. I h n a t o w i c z [10] distinge două tipuri de grupări funcționale cu oxigen : „grupări funcționale reactive” și „grupări funcționale nereactive” sau „mai puțin reactive”. Primul tip conține grupele funcționale carboxilice, hidroxilice și carbonilice, iar al doilea tip grupele eterice și heterociclice.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Scopul prezentei lucrări a fost dozarea diferitelor grupări funcționale cu oxigen în cinci cărbuni indigeni (tab. 1). Pentru dozarea grupărilor tip reactive s-au ales metodele considerate cele mai corespunzătoare și folosite deja în analiza combustibililor solizi.

Din tabelul 1 reiese că s-au ales cărbuni de diferite tipuri, de diferite vârste geologice cu diferite grade de metamorfozare din R.P.R., urmărind prin variația repartizării grupărilor funcționale cu oxigen influența efec-

Tabelul nr. 1

| Specia și denumirea | Apartenența geologică | | | Locul de unde s-a luat proba |
|--------------------------------|-----------------------|----------|------------|--|
| | Perioada | Epoca | Vârsta | |
| Cărbune brun lucios Codlea | Jurasic | Inferior | Liasic | Strat III, abataj cam. III vest, orizont 10 B, sector 3. |
| Cărbune brun huilos Petrila | Neogen | Inferior | Aquitanian | Strat III, abataj cam. III, orizont 548, bloc TV. |
| Huilă flambantă Vulcan | Neogen | Inferior | Aquitanian | Stratul III, abataj 11 A, orizont 600 aripa vestică. |
| Huilă de gaz Lupeni | Neogen | Inferior | Aquitanian | Stratul III |
| Huilă grasă Secul | Carbonifer | Superior | Ștefanian | |

telor geochimice asupra acestor cărbuni. La baza acestei lucrări au stat observațiile făcute de I.B 1 u m [15—17] care a arătat că în sînul bazinului carbonifer din Valea Jiului cărbunii din diferitele sectoare au o comportare diferită la cocsificare, calitatea cocsului îmbunătățindu-se de la Petrila spre direcția Vulcan, Lupeni, Uricani.

Deoarece formarea aceluiași stratului de cărbuni din bazinul carbonifer din Valea Jiului a avut loc în același timp geologic și dintr-o compoziție floristică asemănătoare, această deosebire esențială a straturilor de cărbuni își poate găsi explicația numai în efectele geochimice (variațiile de presiune și temperatură) provocate de procesele tectonice diferite în diferitele părți ale bazinului. Rîdicarea și procesele de cutare a masivului Parîng și Retezat au transformat cărbunii de la Lupeni și Uricani în huile.

În literatura de specialitate se accentuează relația strînsă între gradul de metamorfozare a cărbunilor, comportarea lor la piroliză și conținutul lor în oxigen. Pe aceste considerente am ales cărbuni de la Petrila, Vulcan, Lupeni din același strat (stratul principal nr.3) în scopul de a urmări repartizarea grupărilor funcționale cu oxigen care poate să dea o indicație valoroasă din punct de vedere al structurii acestor cărbuni. S-a ales și o huilă grasă de la Secul (bazinul carbonifer Banat) care are o vîrstă geologică mai veche (carbonifer superior) și un cărbune brun lucios de la Codlea (jurasic inferior), care este și el mai bătrîn decît cărbunii din Valea Jiului, avînd cu toate acestea un grad de metamorfozare mai redus decît acestea, nefiind supus unor efecte tectonice atît de pronunțate.

Pregătirea determinării.

Pentru a feri de acțiunea oxidantă a aerului, cărbunii au fost ținuți sub apă. În vederea pregătirii pentru analiză probele au fost concasate apoi fin măcinate în moară cu bilă. Uscarea a fost efectuată în atmosferă inertă de gaz metan la 100–110°C. După uscare cărbunele a fost cernut. Pentru analiză s-au folosit cărbuni cu o granulație mai fină de 0,06 mm.

Rezultatele analizei imediate precum și ale analizei elementare sînt trecute în tabelul 2. Compoziția elementară s-a raportat la masa combustibilă și s-a exprimat în procente de greutate și procente atomice.

Tabelul nr. 2

| Denumirea cărbunelui % | MV _{mc} % | Compoziția elementară | | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------|-------|------|
| | | C _{mc} | H _{mc} | N _{mc} | S _{mc} | O _{mc} * | C | H | C |
| | | %, greutate | | | | | %, atomice | | |
| Codlea | 44,85 | 76,73 | 5,48 | 1,14 | 0,54 | 16,32 | 49,60 | 42,54 | 7,85 |
| Petrila | 44,50 | 78,50 | 5,76 | 1,21 | 2,42 | 12,11 | 50,08 | 44,11 | 5,79 |
| Vulcan | 42,07 | 81,31 | 5,61 | 1,10 | 1,31 | 10,66 | 51,89 | 43,00 | 5,10 |
| Lupeni | 37,41 | 84,00 | 5,50 | 1,15 | 0,72 | 8,63 | 53,69 | 42,18 | 4,15 |
| Secul | 29,09 | 86,87 | 5,33 | 1,71 | 0,51 | 5,58 | 56,00 | 41,28 | 2,69 |

Înainte de a efectua determinările grupărilor funcționale cu oxigen cărbunii s-au tratat cu o soluție 2N de HCl (25 ml HCl pentru un gram cărbune) și s-au agitat cu ajutorul unui agitator mecanic în atmosferă inertă de gaz metan. După agitare s-a filtrat și s-a spălat cu apă distilată pînă la dispariția ionilor de clor. Probele s-au uscat în atmosferă de gaz metan la 105°C. Acest tratament s-a făcut cu scopul de a hidroliza cit mai bine grupările cu oxigen hidrolizabile, punîndu-le în libertate pentru a putea fi dozate. După aceste operații de pregătire, pentru efectuarea dozării grupărilor funcționale s-au folosit cite 0,2–0,4 g cărbuni.

Determinarea grupărilor carboxilice.

În vederea dozării grupelor funcționale carboxilice s-au folosit două metode: metoda elaborată de L.Blo m [13] și de colaboratorii săi care constă în agitarea unei cantități de cărbune cu o soluție apoasă de acetat de calciu, timp mai îndelungat și titrarea acidului acetic format, după schimbul de ioni. A doua metodă folosită a fost elaborată de R.F.R a f i k o v [14] care constă în tratarea cărbunelui cu o soluție alcoolică 0,1 N de Na₂CO₃ și retitrarea excesului de carbonat.

Folosind metoda lui B l o m s-a încercat evaluarea influenței granulației asupra rezultatelor obținute, reacția dintre reactiv și cărbune fiind heterogenă (lichid — solid) și deci mai mult superficial. După cum reiese din tabelul 3 cu creșterea gradului de mărunțire crește cantitatea dozabilă a grupărilor carboxilice. S-au obținut valorile cele mai mari pentru oxigenul carboxilic la o granulație mai mică de 0,06 mm.

* Oxigenul calculat prin diferență.

Rezultatele obținute cu metodele amintite mai sus în vederea determinării cantitative a grupărilor carboxilice sînt trecute în tabelul 4.

Tabelul nr. 3

Tabelul nr. 4

| Granulația mm | Conținutul de -COOH mg/g | Denumirea cărbunelui | Conținutul de Ocooh | | |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|
| | | | % greutate | | % atomice După metoda F.R. Rafikov |
| | | | După metoda L. Blom [7] | După metoda F.R. Rafikov [8] | |
| sub 0,06 | 5,19 | Codlea | 0,77 | 4,17 | 2,00 |
| 0,06—0,09 | 3,31 | Petrila | 0,41 | 2,01 | 0,96 |
| 0,09—0,10 | 3,02 | Vulcan | 0,27 | 1,45 | 0,69 |
| 0,10—0,12 | 2,61 | Lupeni | 0,25 | 1,19 | 0,57 |
| 0,12—0,15 | 2,38 | Secul | 0,15 | 0,68 | 0,32 |

Din acest tabel reiese că între rezultatele obținute cu cele două metode există diferențe mari. După părerea noastră metoda cu acetatul de calciu nu dă rezultate corespunzătoare realității prin faptul că soluția apoasă nu umectează satisfăcător cărbunele și deci accesibilitatea ionilor de calciu la grupele carboxilice este redusă. Deasemenea am constatat că prin mărirea timpului de reacție crește și cantitatea de carboxil dozabil cu metoda de acetat de calciu.

Din tabelul 4 reiese că odată cu creșterea conținutului de carbon scade conținutul de oxigen carboxilic. Această scădere este foarte accentuată între un conținut de 76 %C (Codlea) și 78 %C (Petrița). În continuare, cu creșterea conținutului de carbon a cărbunelui scade conținutul de oxigen carboxilic, însă această scădere este mult mai lentă.

Determinarea grupărilor hidroxilice.

Determinarea conținutului de OH-total (acid și neacid) s-a făcut cu metoda acetilării. S-a lucrat cu anhidridă acetică în soluție piridinică.

Pentru determinarea conținutului de OH-fenolic s-a folosit metoda lui S.R. Rafikov [14] care permite determinarea paralelă a grupărilor carboxilice și hidroxil-fenolice. Prima dată se determină suma carboxilului și hidroxilului fenolic, folosind ca reactiv o soluție de 0,1 N de NaOH în alcool etilic de 40 %, după aceasta se determină conținutul de carboxil cu soluție 0,1 N de Na_2CO_3 , tot în soluție alcoolică de 40 %. Din diferența rezultatelor obținute se află cantitatea hidroxilului fenolic.

Rezultatele obținute pentru determinarea grupărilor hidroxilice sînt trecute în tabelul 5.

Din tabelul 5 reiese că prin creșterea conținutului de carbon scade conținutul grupărilor hidroxilice. Această scădere este destul de liniară.

Tabelul nr. 5

| Denumirea carbunelui | Conținutul de O_{OH} | | | | | |
|----------------------|------------------------|--------|-------|-----------|--------|-------|
| | % greutate | | | % atomice | | |
| | fenolic | neacid | total | fenolic | neacid | total |
| Codlea | 4,34 | 1,36 | 5,70 | 2,09 | 0,65 | 2,74 |
| Petrila | 4,41 | 0,52 | 4,93 | 2,11 | 0,24 | 2,35 |
| Vulcan | 1,73 | 2,70 | 4,43 | 0,83 | 1,28 | 2,11 |
| Lupeni | 1,12 | 2,86 | 3,98 | 0,53 | 1,37 | 1,90 |
| Secul | 0,90 | 1,69 | 2,47 | 0,38 | 0,81 | 1,19 |

Determinarea grupărilor carbonilice

Determinarea conținutului de oxigen carbonilic s-a făcut cu metoda elaborată de L. Blom [13] cu hidroxilamină. Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 6.

Tabelul nr. 6

| Denumirea carbunelui | Conținutul O_{CO} | |
|----------------------|---------------------|-----------|
| | % greutate | % atomice |
| Codlea | 2,69 | 1,29 |
| Petrila | 2,10 | 1,00 |
| Vulcan | 1,95 | 0,93 |
| Lupeni | 1,05 | 0,50 |
| Secul | 0,33 | 0,16 |

Recapitulînd rezultatele obținute la determinările diferitelor grupări funcționale cu oxigen exprimate în procente de greutate și procente atomice obținem tabelele 7 și 8.

Tabelul nr. 7

| Denumirea carbunelui | O_{total} | $O_{reactiv}$ în formă | | | | $O_{nereactiv}$ | $O_{nereactiv}$ 100 O_{total} % |
|----------------------|-------------|------------------------|---------------|-----------------|----------|-----------------|--------------------------------------|
| | | O_{COOH} | $O_{OH-acid}$ | $O_{OH-neacid}$ | O_{CO} | | |
| | | % greutate | | | | | |
| Codlea | 16,31 | 4,17 | 4,34 | 1,36 | 2,69 | 3,75 | 22,98 |
| Petrila | 12,11 | 2,01 | 4,41 | 0,52 | 2,10 | 3,07 | 25,36 |
| Vulcan | 10,66 | 1,45 | 1,74 | 2,69 | 1,95 | 2,83 | 26,55 |
| Lupeni | 8,63 | 1,19 | 1,12 | 2,86 | 1,05 | 2,41 | 27,93 |
| Secul | 5,58 | 0,68 | 0,80 | 1,69 | 0,33 | 2,10 | 37,64 |

Tabelul nr. 8

| Denumirea carbunelui | O_{total} | $O_{reactiv}$ în formă | | | | $O_{nereactiv}$ |
|----------------------|-------------|------------------------|---------------|-----------------|----------|-----------------|
| | | O_{COOH} | $O_{OH-acid}$ | $O_{OH-neacid}$ | O_{CO} | |
| | | % atomice | | | | |
| Codlea | 7,85 | 2,00 | 2,09 | 0,65 | 1,29 | 1,80 |
| Petrila | 5,78 | 0,96 | 2,11 | 0,24 | 1,00 | 1,47 |
| Vulcan | 5,10 | 0,69 | 0,83 | 1,28 | 0,93 | 1,36 |
| Lupeni | 4,13 | 0,57 | 0,53 | 1,37 | 0,50 | 1,16 |
| Secul | 2,69 | 0,32 | 0,38 | 0,81 | 0,16 | 1,02 |

Pe baza rezultatelor obținute se pot trage următoarele concluzii :

1. Sensibilitatea diferitelor grupări funcționale cu oxigen față de factorii geochimici nu este aceeași. Cel mai sensibil se comportă grupările carboxilice, urmate de grupările fenolice și carbonilice (tabelul 7 și 8).

2. Conținutul în carboxil scade brusc de la un conținut de 76 % carbon: la cărbunele cu 7 % C și dispare aproape total la cărbunele de la Secul (86,8 % C) care are cel mai avansat grad de metamorfozare dintre cărbunii studiați.

Conținutul de grupare fenolică arată de asemenea o scădere bruscă de la un conținut de carbon mai ridicat de 78%.

Conținutul de grupare carbonilică arată o scădere mai lentă deci o rezistență mai mare față de factorii geochimici.

3. Din tabelul 7 reiese că procentul oxigenului nereactiv scade cu avansarea gradului de metamorfozare. Însă dacă oxigenul nereactiv se raportează la oxigenul total atunci se obține un rezultat invers, adică o creștere.

Acest lucru își poate găsi explicația în faptul că odată cu avansarea metamorfozei cărbunelui, oxigenul intră în cicluri aromatice formând legături heterociclice precum și că accesibilitatea reactivului este mult îngreunată datorită distrugerii capilarității ultra-fine prin avansarea gradului de metamorfozare.

4. Dacă folosim datele analizei elementare exprimate în procente atomice, obținem următoarele formule ipotetice pentru diferitele „molecule de cărbuni” :

Codlea $C_{50}H_{43}O_8$; Petrila $C_{50}H_{44}O_6$; Vulcan $C_{52}H_{43}O_5$;

Lupeni $C_{54}H_{42}O_4$; Secul $C_{56}H_{41}O_3$.

Dacă confruntăm aceste formule ipotetice ale „moleculelor de cărbuni” cu rezultatele trecute în tabelul 8, în cazul cărbunelui de la Codlea într-o „moleculă ipotetică” se găsește o grupă funcțională de carboxil, la cărbunele Petrila o jumătate de grupă, la Vulcan 0,34, la Lupeni 0,25, și Secul 0,12 grupă de carboxil. Acest tabel subliniază faptul că prin avansarea gradului de metamorfozare mărimea acestor unități moleculare precum și aromaticitatea crește, deoarece nu pot exista fracțiuni de grupări funcționale în realitate.

În cadrul bazinului carbonifer din Valea Jiului, făcând această comparație, pe baza rezultatelor obținute reiese că numărul grupărilor carboxilice și în general și a celorlalte grupări funcționale cu oxigen, scad de la Petrila spre Vulcan, Lupeni.

În această lucrare pe calea analizei chimice și prin analize funcționale s-a dovedit că însușirile de cocsificare a unui cărbune sînt legate de dispoziția grupărilor funcționale cu oxigen, mai ales a grupărilor carboxilice.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Blum, N. Dănăilă, „Cercet. științ.”, I, II, 121 [1939].
2. I. Blum, „Cercet. științ.”, I, II, 127 [1939].
3. I. Blum, „Bul. congr. A.G.I.R.”, București, 1945.
4. I. Blum, Fr. Bolchi, I. Nistor, „Studii cercet. energet.”, IX, 2, 221 [1959].
5. I. Blum, Fr. Bolchi, Fr. Barca, Lucrare prezentată în sesiunea de comunicări a Inst. de Energetică al Acad. R.P.R. din 17–18 aprilie 1958.
6. I. Blum, Fr. Bolchi, B. Bercovici, V. Ardeleanu, „Studii cercet. energ. VIII, 1, 65 [1958].
7. C. Georgiadis, Thesis: *Contribution à l'étude chimique et physicochimique des houilles*, Lille, 1946.
8. W. Fuchs, „Brennstoff Chemie”, 8, 337 [1927].
9. F. Heathcoat, R. V. Wheller, „J. Chem. Soc. (London)”, 1932, 2839.
10. A. Ichnatowicz, „Głównego Instytutu Górnictwo Komunikat”, nr. 125, Katowice, 1952.
11. K. I. Siskov, T. A. Kukarenko, „Zavodskaja laboratoria” (Moskva), 13, 25 [1947].
12. I. D. Brooks, T. P. Maher, „Research (London)”, 7, 530 [1954].
13. L. Blom, L. Edelhausen, D. W. van Krevelen, „Fuel (London)”, 36, 135 [1957].
14. S. R. Rafikov, E. P. Uporova, „Izvest. Akad. Nauk Kazakh. SSR Ser. Himia”, 1956, nr. 9, 13.
15. I. Blum, „Ann. des mines de Roumanie (Bucarest)”, X, 11–12, 538 [1927].
16. I. Blum, M. Marinescu, „Soc. roum. de sciences. Bull. de chimie pure et appl. Bucarest”, XXXVII, 1–6, 173 [1934].
17. I. Blum, M. Marinescu, „Cercet. științ.”, I, II, 104 [1939].

ФИЗИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАД УГЛЯМИ РНР. (I)
Функциональные группы кислорода
 (Резюме)

Были определены функциональные группы карбоксила, гидроксила, (кислотные и некислотные) и карбонила у 5 углей из РНР, имеющих различные степени метаморфозы.

Было оценено влияние грануляции на аналитические результаты.

Установлено, что содержание групп карбоксила и гидроксилфенола резко снижается от содержания 76% С до угля с 78%С и исчезает почти полностью у углей с содержанием 86% С. Содержание групп карбонила показывает более медленное снижение, т. е. большее сопротивление по отношению к геохимическим факторам.

В случае углей из Валя Жулуй установлено, что, параллельно с улучшением свойств коксирования от Петрилы до Вулкана и Лупени, исчезают функциональные группы кислорода.

Геохимические действия имели большее влияние на группы карбоксила и фенола и меньшее — на группы карбонила.

ETUDE CHIMIQUE ET PHYSIQUE DES CHARBONS DE ROUMANIE (II)

Les groupements fonctionnels d'oxygène

(RÉSUMÉ)

Les auteurs ont déterminé les groupes fonctionnels carboxyliques, hydroxyliques (acides et non acides) et carbonyliques, pour 5 charbons de Roumanie à des degrés différents de métamorphose.

On a évalué l'influence de la granulation sur les résultats analytiques.

On a établi que le contenu de groupements carboxyliques et hydroxyle-phénoliques diminue brusquement d'un contenu de 76% C au charbon 78% C et disparaît presque totalement pour les charbons à contenu de 86% C. Le contenu de groupements carbonyliques présente une diminution plus lente, dans une résistance accrue à l'égard des facteurs géochimiques.

Dans le cas des charbons de Valca Jiului, on a établi que parallèlement à l'amélioration des propriétés de cokéification de Petrila à Vulcan, Lupeni, disparaissent les groupements fonctionnels d'oxygène. Les effets géochimiques ont eu une influence plus grande sur les groupements carbonyliques phénoliques et plus faible sur les groupements carbonyliques.

DISTILAREA USCATĂ A PUZDERIILOR DE CÎNEPĂ ÎNCERCĂRI PENTRU OBTINEREA UNUI CĂRBUNE ACTIV

de

V. ALEXA și GH. WEISS

Puzderia de cînepă, deșeu care rezultă la prelucrarea cînepii în fuior, în ceea ce privește componentele principale celuloză și lignină, se aseamănă cu lemnele de foioase și mai ales cu cel de fag. O deosebire mai accentuată se observă în procentul de pentozani și cenușă. Acest lucru reiese făcînd o comparație între analiza acestor două materiale.

Pentru lemnul de fag, în literatură se găsesc următoarele date :

| | |
|--------------------------|--------|
| Celuloză | 51,93% |
| Lignină | 22,69% |
| Hexozani | 4,36% |
| Pentozani | 17,79% |
| Rășini, ceruri | 0,70% |
| Proteine | 1,58% |
| Cenușă | 0,96% |

Compoziția puzderiei a două varietăți de cînepă, determinate de Fabrica de celuloză din Zărnești, este :

| | Cînepa Biled | Cînepa Mangalia |
|---------------------------------|--------------|-----------------|
| Umiditate | 9,60% | 10,05% |
| Celuloză | 46,24% | 46,04% |
| Lignină | 28,16% | 29,32% |
| Pentozani | 12,45% | 9,77% |
| Extract alcool-benzen | 2,04% | 2,10% |

Din datele de mai sus se vede că puzderia de cînepă se poate prelucra chimic în mod asemănător lemnului: la fabricarea celulozei, la fabricarea zaharurilor prin hidroliză și prin distilarea uscată.

Prin distilarea uscată a lemnului se obțin produse solide, lichide și gazoase, proporția acestora fiind în funcție de specia lemnului și condițiile de lucru. Pentru lemne de foioase se dau limitele următoare :

| | |
|--------------------------------|--------|
| Cărbune (mangal) | 25—35% |
| Acid piroliguoș brut | 20—25% |
| Gudron | 4—8% |
| Gaze necondensabile | 18—25% |

Puzderia de cînepă avînd o compoziție analogă lemnului de foioase, la distilarea uscată a ei se va obține aceeași serie de produse, proporția

lor fiind determinată de condițiile în care este condusă distilarea. În acest proces, rolul determinant îl are temperatura și durata de încălzire, pe cînd presiunea are o influență mai mică.

Ținînd seamă de acești factori, s-au făcut o serie de distilări la diferite intervale de temperatură (20° — 500° C). Rezultatele sînt consemnate în tabelele de mai jos, în care este indicată durata totală de distilare, durata de încălzire în diferitele intervale, precum și produsele obținute date în procente.

Tabelul nr. 1

Produsele obținute la diferite temperaturi de distilare

| Nr. exp. | Temp. °C. | Durata de încălzire minute | Produșii rezultați | | | Obs. |
|----------|-----------|----------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | | | Cărbune % | Ape pirolig-noase % | Gaze și vapori necond. % | |
| 1—6 | 20—500 | 90 | 26,6 | 46,5 | 26,9 | |
| 7—8 | 20—450 | 81 | 32,2 | 51,5 | 16,3 | |
| 9—12 | 20—400 | 62 | 32,2 | 47,5 | 20,3 | |
| 13—14 | 20—350 | 53 | 38,0 | 58,0 | 4,0 | Se observă o carbonizare incompletă |
| 15—16 | 20—300 | 46 | 48,5 | 49,3 | 2,2 | |

Tabelul nr. 2

Durata încălzirii la diferite temperaturi în minute

| Nr. exp. | Temperatura °C | | | | | Durata totală a încălzirii | Obs. |
|----------|----------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------|-------------------------------------|
| | 20—300 | 300—350 | 350—400 | 400—450 | 450—500 | | |
| 1—6 | 45' | 7' | 7' | 15' | 15' | 90' | |
| 7—8 | 45' | 7' | 14' | 15' | — | 81' | Se observă o carbonizare incompletă |
| 9—12 | 45' | 7' | 10' | — | — | 62' | |
| 13—14 | 45' | 8' | — | — | — | 53' | |
| 15—16 | 46' | — | — | — | — | 46' | |

Distilarea s-a făcut într-o retortă Fischer, încălzită electric, etanșeitatea ei fiind asigurată cu ciment amestecat cu azbest.

Precum reiese din tabelul 2, încălzirea retortei s-a făcut uniform la toate probele, temperatura în intervalul 20° — 400° ridicîndu-se cu 100° la fiecare 15 minute, iar în intervalul 400° — 500° , după 30 minute. Produsele lichide au fost reținute într-un balon Würtz, răcit exterior cu apă, iar cele gazoase într-un gazometru plin cu apă acidulată în prezență de metil-oranj. Pentru controlul presiunii constante s-a intercalat un manometru diferențial.

În timpul distilării între 125 — 150° se elimină apa higroscopică. După aceasta încep să apară gaze necondensabile; la circa 225° C se observă apariția primelor picături uleioase de culoare slab gălbuie; către 300° reacția devine exotermă evidențiindu-se printr-o degajare mai vie a produselor gazoase, produsele lichide care continuă să se formeze rămînînd slab colorate în galben.

La circa 350° , se accentuează tot mai mult formarea atît a produselor gazoase cît și a celor lichide uleioase.

La 420° încetează temporar formarea substanțelor uleioase, iar degajarea celor gazoase se moderează; perioada exotermă se termină.

La 450° încep să apară primele picături de gudron greu, de culoare neagră.

Peste 500° încetează formarea produselor lichide, iar cea a produselor gazoase se reduce foarte mult.

Cărbunele obținut prin distilare păstrează în bună parte forma inițială a puzderiei iar o altă parte se prezintă sub formă pulverulent-lamelară, cu dimensiuni mici, subțire și ușor friabilă. Culoarea și friabilitatea variază cu intervalul de temperatură în care s-a făcut distilarea.

Cărbunele de la distilarea pînă la 500° , (probele 1—6) este de culoare neagră închis și mai ușor friabil, decît cel dela distilarea la 300° (probele 15—16) care este de culoare neagră-brună, și mai puțin friabil,

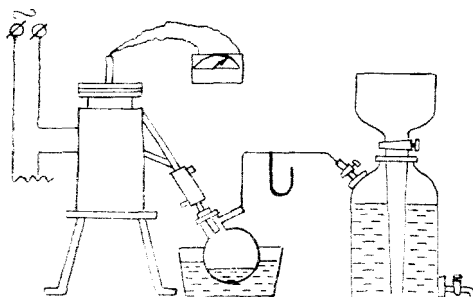


Fig. 1.

Tabelul nr. 3

Cîteva constante fizico-chimice ale cărbunilor obținuți din puzderie de cinepă

| Nr. exp, | Densitatea aparentă | Cenușă % | Cifra de albastru de metilen | Obs. |
|----------|---------------------|----------|------------------------------|------------------------|
| 1—6 | 0,210 | 5,6 | sub 0,5 | Carbonizare incompletă |
| 9—12 | 0,190 | 6,0 | „ 0,5 | |
| 13—14 | 0,170 | 6,0 | „ 0,5 | |

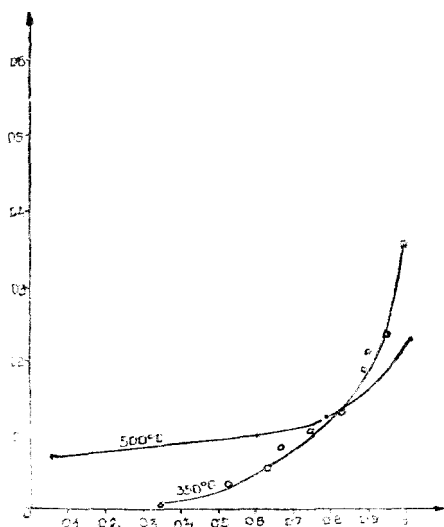


Fig. 2.

datorită incompletei incarbonizării; celelalte probe se situează între aceste două. Din cauza dimensiunilor mici și a ușoarei friabilități, în comparație cu cea a cărbunelui de lemn care se prezintă sub formă de bucăți relativ mari și dur, nu poate avea aceleași utilizări industriale. Din această cauză, dela început scopul principal al cercetării a fost îndreptat spre găsirea unui domeniu de folosire cît mai adecvat. În primul rînd ne-am gîndit la folosirea capacității de adsorbție, proprietate generală a cărbunilor de lemn. Încercările făcute însă în această direcție au arătat că acest cărbune nu are bune proprietăți adsorbante, precum se vede din tabelul 3 și din izotermele de adsorbție trasate după metoda G. N i a c (fig.2.). Rezulta-

tele negative obținute, ne-au dus la ideea folosirii lui la fabricarea unui cărbune activ. Din această cauză, asupra produselor lichide și gazoase, ne-am limitat la o cercetare sumară, printr-o fracționare în două fracțiuni și reziduu — smoala. Prima fracțiune, apoasă, a conținut acid acetic, alcool metilic, acetona, etc. iar în fracțiunea a doua s-au identificat componentele obișnuite ale gudroanelor de lemn. În gaze s-a identificat prezența: CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 și hidrocarburi nesaturate.

Incercări pentru obținerea unui cărbune activ plecând de la puzderia de cinepă. Este cunoscut faptul că prin pirogenarea la adăpost de aer a diferitelor substanțe organice, se obțin cărbuni, care în general au o capacitate de adsorbție mai mult sau mai puțin accentuată, după natura materiei prime și condițiile de pirogenare. Adsorbția fiind un fenomen de suprafață, depinde în mare măsură de aceasta. Micșorarea porilor granulelor de cărbune prin astuparea porilor, duce inevitabil la micșorarea puterii de adsorbție. Astuparea în mod natural a porilor se face cu substanțe de natură gudronoasă greu volatile, care se formează în timpul pirogenării, probabil prin descompunerea gudronului.

Printr-un proces adecvat de activare, suprafața cărbunilor poate fi mărită considerabil și prin aceasta și creșterea capacității de adsorbție pentru gaze și lichide.

Prin urmare în toate procedeele de obținere a cărbunilor activi, se va urmări evitarea formării de gudron în masa cărbunilor care astupă porii și respectiv îndepărtarea cit mai completă a lui, dacă s-a format. În felul acesta scheletul cărbunilor rămâne cu porii liberi, mărfându-și prin aceasta suprafața.

Datorită vîscozității lor mari și a forțelor capilare exercitate de porii cărbunilor, gudroanele nu pot fi îndepărtate complet prin simpla încălzire pînă la temperatura lor de fierbere. Prin ridicarea temperaturii peste o anumită limită, hidrocarburile grele care intră în compoziția gudroanelor, pot suferi o cracare cu formare de carbon grafitic ce se depune în pori. Acest cărbune elementar nu mai poate fi îndepărtat prin nici un tratament și face cărbunele inapt pentru activare.

Pentru activarea cărbunilor se pot folosi procedee: chimice, fizice și mixte.

Procedeele chimice de activare constau în folosirea de substanțe desidratante (50 — 100% raportate la greutatea substanței vegetale), care descompun celuloza la temperaturi joase, carbonizînd-o, și în legarea hidrogenului și oxigenului sub formă de apă, împiedicînd astfel formarea gudronului prin reacții secundare, ulterioare. Cei mai folosiți activatori, în această metodă sînt Cl_2Zn , PO_4H_3 și SO_4H_2 . În afară de acestea, s-a mai propus o serie întreagă de alte substanțe ca: varul, azotiți, azotați, sulfați, etc.

Procedeele fizice de activare au la bază îndepărtarea gudroanelor din porii cărbunilor printr-o oxidare selectivă. Ca oxidanți se folosește aerul la 350 — 400°C, aburul sau bioxidul de carbon la 800° — 1000°C, amestec de aer și CO_2 , în același interval de temperatură.

În procedeele mixte, se impregnează produsul de activat cu 1 — 5% dintr-o substanță ca PO_4H_3 , BO_3H_3 , ClH , KOH , Cl_2Zn , etc., după care urmează activarea printr-un procedeu fizic.

În lucrarea noastră am folosit numai procedeul chimic. În literatura de specialitate se găsesc puține date în această privință, diferitele procedee fiind protejate de brevete, sau păstrate ca secrete de fabricație de către producători.

Ca materie primă am folosit cărbunii obținuți la distilarea puzderiei și puzderia ca atare. Ca substanțe activatoare am folosit : NaOH, ClH, Cl_2Zn , SO_3Na_2 , PO_3H_3 , și SO_3H_2 , iar drept cărbune, produsul obținut prin distilare la 500° .

4 g cărbune s-au fiert timp de 5 minute cu 20 ml soluție NaOH 5% ; după fierbere s-a filtrat la cald și spălat cu apă distilată pînă la reacția neutră.

În cazul folosirii ClH, după fierbere cu acid (2 g cărbune + 50 ml HCl 1%), a urmat o fierbere cu hidrat, filtrare și spălare cu apă pînă la reacția neutră.

După uscare cărbunele a fost ținut timp de 45 minute la 700° și adăpost de aer ; cărbunelui răcit i s-a determinat capacitatea de adsorbție și s-au trasat izotermele respective.

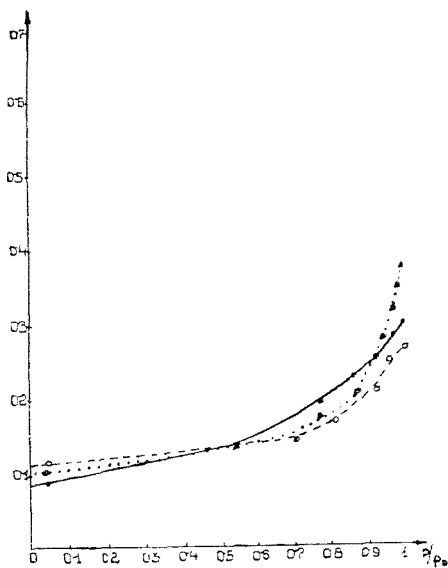


Fig. 3.

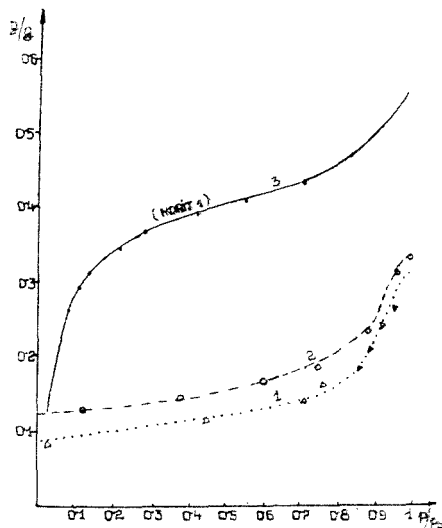


Fig. 4.

În ambele cazuri, din izotermele de adsorbție reiese că activarea, față de cărbunele inițial, a crescut foarte puțin.

O altă serie de încercări au fost făcute folosind ca activator Cl_2Zn . Pentru aceasta cărbunii au fost tratați cu o soluție de 50 % de Cl_2Zn , după care au fost încălziți la adăpost de aer, timp de 45 minute la 700° . După răcire s-au fiert cu o soluție diluată de HCl, s-au filtrat la cald și spălat cu apă pînă la reacția neutră. În felul acesta s-a obținut o activare asemănătoare celui cu NaOH diluat (fig. 3). Rezultate similare au fost obținute

folosind acid fosforic 40%, H_2SO_4 concentrat și soluții de sulfat de sodiu în diferite proporții. Izotermele de adsorbție sînt redată în comparativ cu izoterma de adsorbție a cărbunelui activ „Norit 1”.

Din acestea se vede clar că prin nici unul din mijloacele indicate mai înainte, deci cărbunele obținut fiind prin distilarea puzderiei la 500° , nu se poate obține un cărbune activ de calitatea „Norit”-ului.

S-au făcut încercări de activare și prin simplă încălzire a cărbunelui la 900° , după cum precizează unii autori, fără a obține rezultate superioare celor de mai înainte.

Încercări pentru obținerea unui cărbune activ folosind ca materie primă puzderia ca atare. O altă serie de încercări în vederea obținerii unui cărbune activ, au fost făcute pornind dela puzderie ca atare. În acest scop puzderia a fost tratată mai întâi cu PO_4H_3 40 % în diferite proporții, soluția apoasă de CO_3Na_2 , SO_4Na_2 și SO_4H_2 .

În primul caz 5 g puzderie s-au tratat cu 10 ml PO_4H_3 de 40 %; puzderia imbibată cu acid s-a încălzit treptat la adăpost de aer, pînă la $6-700^\circ$ interval în care s-a menținut 50 de minute. După răcire, cărbunele rezultat s-a spălat cu apă, pînă ce apa de spălare arăta reacție neutră, apoi s-a uscat la 300° .

În aceste condiții, s-a obținut un cărbune cu indice de albastru de metilen egal cu al cărbunelui activ „Norit 1”, dar cu o capacitate de adsorbție mai mare. Acestea sînt redată clar de datele din tabelul 4 și din izotermele de adsorbție (fig.5).

Tabel nr. 4

Date comparative între cărbunele obținut din puzderie de cinepă tratată cu PO_4H_3 40% (1 p. puzderie : 2 p rți in volume acid fosforic) și cărbune activ „NORIT 1”.

| Denumirea cărbunelui activ | Umiditate % | Cenușă % | Indice de albastru de metilen | Reținere de benzen % |
|----------------------------|-------------|----------|-------------------------------|----------------------|
| Norit 1 | 12,2 | 3,0 | 28,0 | 27,5 |
| Cărbune 1 | 12,4 | 24,6 | 28,0 | 40,0 |

O altă serie de încercări au fost făcute variind proporția de acid fosforic față de puzderie, pentru a vedea care este raportul optim. Folosind pentru aceeași cantitate de puzderie (5g) un număr mai mic de ml acid fosforic (5 ml), sau la 50 g puzderie 20 ml PO_4H_3 40 %, se arată o micșorare a capacității de adsorbție a cărbunelui. Acest lucru este redat de izotermele tratate în fig. 6.

O altă serie de încercări similare au fost făcute cu puzderie imbibată cu soluție de CO_3Na_2 50 %, SO_4Na_2 40 %, și SO_4H_2 diluat. Cărbunii obținuți au însă o activitate slabă, după cum reiese din izotermele de adsorbție din fig. 7.

Din cercetările efectuate și datele obținute în condițiile de lucru arătate, se pot trage următoarele concluzii :

Cărbunele obținut prin distilarea uscată a puzderiei de cinepă, nu se poate activa în mod satisfăcător prin metodele chimice folosite de noi.

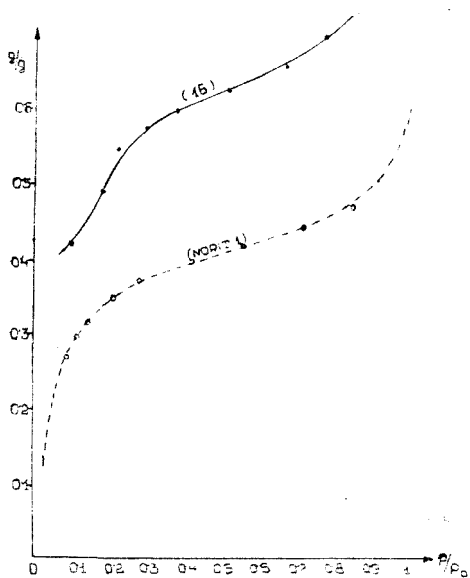


Fig. 5.

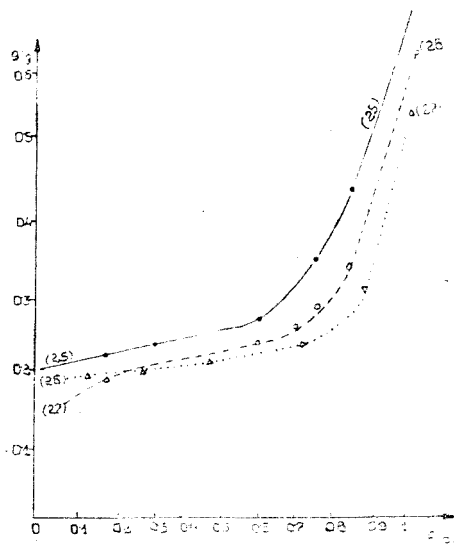


Fig. 6.

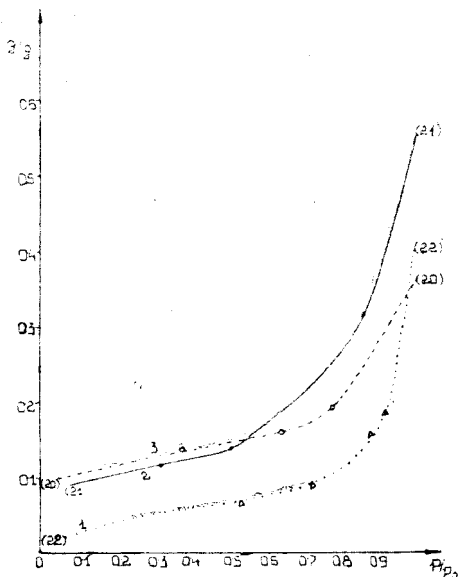


Fig. 7.

Tabelul nr. 5

**Date comparative dintre suprafețele
specifice ale cărbunelui obținut din
puzderie de cîneapă tratată cu PO_4H_3 40%
(1 p. puзderie : 2 p. în volum ae.
fosforic) și cărbunele activ „NORIT 1”**

| Denumirea cărbunelui activ | Suprafața specifică m^2/g |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Norit 1 | 740 |
| Cărbune 19 | 760 |

Din puзderia de cîneapă, îmbibată cu PO_4H_3 în raport de 1 parte puзderie în greutate la două părți PO_4H_3 40 % în volum, se capătă un cărbune activ de bună calitate, similar cărbunelui de import „Norit 1”, pe care-l depășește în anumite privințe.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Alexa, M. Alexa, „Studii cercet. științ. (Cluj)”, III, nr. 1—2, 93 [1952].
2. V. Alexa, Gh. Weiss, „Studii cercet. științ. (Cluj)”, IV, nr. 1—2, 145 [1955].
3. G. G. Robovici, *Cărbunii activi*. Ed. tehnică, București, 1959.
4. G. Hidegkúti, *Az aktívizálás gyártása és felhasználása*. Budapest, 1952.
5. *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1951—1957.
6. O. Popescu, C. Nistor, „Incerările Institutului de Cercetări Alimentare”, vol. 2, 99 [1958].
7. „Jurnal prikladnoi himii”, nr. 12 [1950].
8. V. Alexa, Gh. Weiss, „Industria lemnului, celulozei și hirtiei”, nr. 12, 466 [1954].
9. C. Nisae, „Studii Univ. V. Babeș et Bolyai”, *Chemia*, tom III, nr. 4, 77 [1958].

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА КОНОПЛЯНЫХ КОСТР. ПОПЫТКИ ВВИДУ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ

(Резюме)

В первой части работы изучается сухая перегонка конопляных костр и показываются продукты, полученные при различных температурах в промежутке между 300°—500° С.

Во второй части работы приведены исследования, проведенные ввиду активирования полученных химическим путем углей. В качестве агентов активирования были использованы в различных пропорциях растворы NaOH, SiH, Cl₂Zn, PO₄H₃, SO₄H₂ и SO₄Na₂. Не удалось получить ни с одним из этих активаторов активного доброкачественного угля.

В третьей части работы изложены попытки, сделанные ввиду получения активного угля из собственно конопляной костры, без предварительной перегонки. Путем пропитывания костр PO₄H₃ в пропорции 2 частей в объемах 40% PO₄H₃ для одной части костры весом, был получен активный доброкачественный уголь, который в определенных показателях превосходит активный уголь „Норит Г”, принятый в качестве сравнения.

В продолжение показывается, что, уменьшив количество фосфорной кислоты, необходимой для пропитывания конопляных костр, или заменяя ее разбавленной серной кислотой или растворами сернистого натрия или углекислого натрия, качество активных углей спадает.

Предлагаемый метод работы легок, длительность технологического процесса более короткая чем у других способов, метод не нуждается в сложной аппаратуре.

Для увеличения доходности технологического процесса регенерация фосфорной кислоты является необходимой.

Таблицы и рисунки, сопровождающие работу, выражают сводно результаты, а размеченные адсорбционные изотермы проверяют заключения экспериментальных результатов.

LA DISTILLATION SÈCHE DES CHÈNEVOTTES DE TEILLAGE DU CHANVRE ESSAIS POUR OBTENIR UN CHARBON ACTIF

(Résumé)

Dans la première partie du travail, les auteurs montrent quels produits ont été obtenus par cette distillation à différentes températures comprises entre 300° et 500°C.

Dans la seconde partie, ils exposent les recherches effectuées en vue d'activer par voie chimique les charbons obtenus. Comme agents d'activation ils ont employé des solutions de NaOH, SiH, Cl₂Zn, PO₄H₃, SO₄H₂ et SO₄Na₂ en diverses proportions. Aucun de ces activateurs n'a pu fournir un charbon actif de bonne qualité.

Dans la troisième partie du travail on expose les essais effectués en vue d'obtenir un charbon actif à partir de la chènevotte de chanvre comme telle, sans distillation sèche préalable. Par l'imbibation de la chènevotte dans une proportion de 2 parties de PO_4H_3 de 40% en volume pour une partie de chènevotte en poids, on a obtenu un charbon actif, de bonne qualité, qui pour certains indices, dépasse le charbon actif „Norit 1” pris comme terme de comparaison.

On montre ensuite qu'en diminuant la quantité d'acide phosphorique nécessaire pour imbibier les chènevottes de chanvre, ou en le remplaçant par de l'acide sulfurique dilué ou par des solutions de sulfate de sodium ou de carbonate de sodium, la qualité des charbons actifs diminue.

La méthode de travail préconisée est facile, la durée du processus de fabrication est beaucoup plus réduite qu'avec d'autres procédés et ne demande pas d'appareillage compliqué.

Pour augmenter la rentabilité du procédé de fabrication, il est indispensable de prévoir la récupération de l'acide phosphorique.

Les tableaux et figures accompagnant l'exposé présentent synoptiquement les résultats obtenus et les isothermes d'adsorption tracés vérifient les conclusions tirées des résultats expérimentaux.

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA SORBITEI PRIN REDUCEREA ELECTROLITICĂ A GLUCOZEI (III)

de

GHEORGHE WEISS

Sorbita este un produs chimic, cu vaste întrebuințări industriale. Deși substanța este cunoscută de aproape o sută de ani, din cauza prețului de cost ridicat n-a găsit întrebuințări industriale. Abia după descoperirea metodei electrochimice de preparare a sorbitei, această substanță începe să fie întrebuințată din ce în ce mai mult, în cele mai diferite ramuri industriale. Astăzi, sorbita este polioliul viitorului [4, 5], deoarece se obține dintr-o materie primă abundentă și ieftină printr-un proces tehnologic simplu, cu randament foarte bun. Prețul de cost al acestui produs este în continuă scădere și fără îndoială va deveni cel mai ieftin polioli.

Obținerea sorbitei prin reducere electrolitică formează obiectul multor patente. Pe baza unor brevete, în 1937 Atlas Powder Company a început producția industrială a sorbitei. În 1939, această uzină producea electrochimic, lunar 114 tone de sorbită.

Într-unul din brevetele lui H. I. Creighton [6] găsim următoarele date referitoare la obținerea sorbitei și manitei. Drept catolit se folosește o soluție de glucoză de 325 g/l, iar ca anolit o soluție de acid sulfuric diluat. Spațiul catodic este separat de cel anodic printr-o diafragmă foarte puțin poroasă. Catodul era la început din mercur, apoi s-a folosit plumb amalgamat. Ca anod s-a întrebuințat plumb. Pentru mărirea conductibilității electrolitului s-au adăugat 80 g de sulfat de sodiu la litrul de catolit. Randamentul în sorbită și manită era de 92%, iar randamentul de curent era de 56,5%.

Reacția de bază pentru obținerea sorbitei din glucoză este un proces de reducere.

Este de observat că la pH-uri ridicate, alături de sorbită se obține și un procentaj însemnat de alte substanțe, printre care și manita [3, 4, 7, 8, 9, 10, 13].

Având în vedere că obținerea sorbitei este o necesitate imperioasă a industriei noastre, cercetările întreprinse în cadrul Laboratorului de chimie organică al Universității noastre au avut drept scop de a obține

acest polioli în condiții cât mai avantajoase, lămurind rolul factorilor care intervin în procesul de reducere electrochimică a glucozei în mediu alcalin, deoarece lucrând în condiții bine precizate, se poate obține exclusiv numai sorbită.

Factorii principali care influențează reducerea electrochimică a glucozei la sorbită, sînt :

- materialul catodic,
- concentrația glucozei,
- temperatura,
- concentrația ionilor de hidrogen,
- densitatea de curent,
- raportul catodic,
- agitărea.

Materialul catodic. Primul care a cercetat amănunțit rolul pe care-l are materialul catodic, la reducerea electrochimică a glucozei, a fost Creighton. După el, cel mai bun material pentru catodă este plumbul amalgamat. Swan și Parker [9] preconizează folosirea zincului amalgamat, dacă se preferă conducerea procesului de electroliză la un pH mai mic. Belenikaia și Belozerski [1] obțin un randament de curent de 53%, lucrînd cu un aliaj de Al: Ni = 1:1 sau 3:10.

În prezenta lucrare, folosind catodi de mercur, plumb amalgamat, zinc amalgamat, argint, grafit, nichel, aliaj Al: Ni = 1/1 și aliaj Al: Ni = 3/1, cele mai bune rezultate s-au obținut cu materialul ultim, randamentul de curent atîngînd valori maxime de 64%, precum reiese din tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

| Mat. catodic | Conc. glucozei | | pH | Temp. C | Densit. de curent A/dm ² | Randament de curent % |
|------------------|----------------|--------|-----------|---------|-------------------------------------|-----------------------|
| | inițială | finală | | | | |
| | g/l | g/l | | | | |
| Aliaj Al: Ni 3:1 | 330 | 30 | 8,5 - 10 | 30 - 35 | 1,26 | 64 |
| 3:1 | 600 | 30 | 8,2 - 8,7 | 35 - 40 | 1,72 | 64 |

Concentrația glucozei. Cu cît concentrația glucozei în catolit este mai mare, cu atît randamentul de curent este mai mare [1, 2, 14, 15]. Din această cauză s-a lucrat cu concentrații mari de glucoză. Randamentele cele mai bune s-au obținut lucrînd cu 400-600 g glucoză la litrul de catolit.

Temperatura. Prin ridicarea temperaturii catolitului, în general se observă o mărire a randamentului de curent. Totuși Creighton a arătat că ameliorarea procesului de hidrogenare se observă numai pînă la o anumită limită (30°C), deasupra căreia se constată o micșorare a randamentului de curent.

Din contra, Belenikaia și Belozerski [1] arată că lucrînd la temperaturi mai înalte au obținut un randament de curent apropiat de cel teoretic. Remarcă însă, că la temperaturi peste 30°C se observă în catolit semne de rezinificare, care crește progresiv cu temperatura și alcalinitatea catolitului.

Deoarece, din cele de mai sus se vede deosebită importanța a temperaturii în ceea ce privește randamentul de curent și puritatea produsului obținut, s-a căutat să se găsească o limită la care randamentul de curent să se mențină bun și totuși să se evite procesul de rezinificare.

În urma cercetărilor efectuate în acest sens s-a ajuns la rezultatele consemnate în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Variația randamentului de curent în funcție de temperatură

| Mat. catodic | Temp. °C. | pH | Densit. de curent A/dm ² | Randament de curent % | Culoarea produsului |
|--------------|-----------|---------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Al/Ni 3/1 | 30-40 | 7,8-8,5 | 1,50 | 44 | Albă |
| " | 40-45 | 7,7-8,6 | 1,52 | 57,5 | " |
| " | 45-50 | 7,7-8,6 | 1,86 | 43,5 | " |

Din datele tabelului se vede că menținând pH-ul la o anumită valoare (7,8-8,6) temperatura de lucru se poate ridica până la 50°C, fără ca să se observe semne de rezinifi-care în catolit.

Menținând însă pH-ul constant (7,8-8,6) și mărirind în schimb concomitent temperatura peste 45°C iar densitatea de curent peste 1,86 A/dm², randamentul de curent scade.

Concentrația ionilor de hidrogen. În timpul electrolizei pH-ul catolitului crește, la început repede, apoi din ce în ce mai încet. Din această cauză, din când în când catolitul trebuie acidulat pentru menținerea pH-ului între valorile dorite.

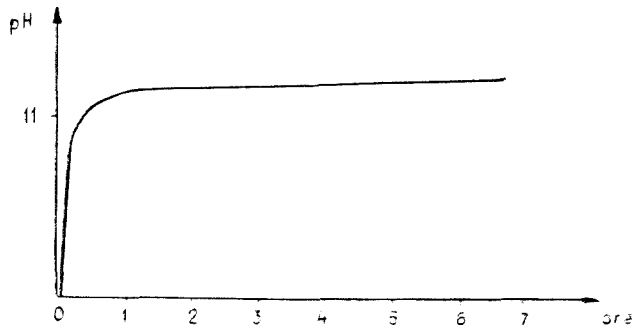


Fig. 1.

Este de observat că pe măsură ce alcalinitatea crește din cauza reacțiilor secundare care au loc, produsul obținut este mai puțin pur. Din această cauză, pentru obținerea unui produs pur se recomandă menținerea catolitului la un pH optim. Stabilirea acestui pH este în strînsă legătură cu temperatura de lucru. De asemenea variația pH-ului este în strînsă legătură și cu randamentul de curent. Datele experimentale sînt trecute în tabelele nr. 3 și 4.

Tabelul nr. 3

Variația randamentului de curent în funcție de pH

| Material catodic | Temperatura °C | pH | Randament de curent % |
|------------------|----------------|---------|-----------------------|
| Aliaj | 35-40 | 7,4-7,8 | 34,5 |
| Al/Ni | 35-40 | 7,8-8,2 | 44 |
| 3/1 | 35-40 | 8,2-8,7 | 64 |
| | 35-50 | 8,7-9,2 | 50 |
| | 35-40 | 9,2-9,7 | 49 |

Totalul nr. 4

Variația culorii produsului obținut în funcție de pH

| Material catodic | Temp. °C | pH | Densit. de curent A/dm ² | Culoarea produsului |
|-----------------------|----------|---------|-------------------------------------|---------------------|
| Aliaj Al/Ni 3/1 | 35-40 | 7,7-8,6 | 2,2 | albă |
| | 35-40 | 9,5-10 | 2,2 | galbuie |
| | 45-50 | 7,7-8,6 | 1,75 | albă |
| | 45-50 | 9,5-10 | 1,75 | brună |

Densitatea de curent. Un rol însemnat în procesul de reducere electrolitică, are și densitatea de curent. Mărirea densității de curent peste o valoare dată are ca efect scăderea randamentului de curent. Acest fapt reiese din tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 5

Variația randamentului de curent cu densitatea de curent

| Material catodic | Temperatura °C | Randament de curent % | Densitatea de curent A/dm ² | Raport catodic dm ² /l |
|-----------------------|----------------|-----------------------|--|-----------------------------------|
| Aliaj Al/Ni 3/1 | 35-40 | 49 | 1,34 | 8,5 |
| | 35-40 | 32,5 | 2,26 | 8,5 |

Raport catodic. Prin raportul catodic se înțelege raportul dintre suprafața catodei măsurată în dm² și volumul catolitului în litri. Din tabelul nr. 6 reiese că, între anumite limite, raportul catodic nu influențează randamentul de curent.

Tabelul nr. 6

Variația randamentului de curent cu raport catodic

| Material catodic | pH | Raport catodic dm ² /l | Randament de curent % |
|-----------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|
| Aliaj Al/Ni 3/1 | 8,7-9,7 | 7 | 50 |
| | 8,7-9,7 | 8,5 | 49 |

Agitarea. Din cauza formării hidroxidului de aluminiu în timpul electrolizei, electrolitul devine din ce în ce mai viscos. Din această cauză, procesul trebuie condus sub continuă agitare.

Durata procesului de reducere electrochimică. Durata în timp a reducerii unei șarje, se poate calcula cu ajutorul unei formule empirice [2]:

$$T = \frac{C_i - C_f}{3,36 R \cdot D \cdot E}$$

unde T = timpul în ore,

C_i = concentrația inițială de glucoză în g/l,

C_f = concentrația finală de glucoză în g/l,

D = densitatea de curent în A/dm²,

R = raport catodic în dm²/l,

E = randament de curent.

Modul de lucru.

Într-o cuvă de sticlă lungă de 15 cm, lată de 8 cm și înaltă de 11 cm, se pune o soluție obținută din 200 g glucoză (umiditate cca. 10%) și 100 cmc apă distilată, încălzită în prealabil la 40–50°C. De asemenea se solvă la cald 40 g sulfat de sodiu anhidru în 100 cmc apă distilată, și se amestecă bine cu soluția de glucoză din vasul de sticlă.

În interiorul cuvei se așează o diagramă de porțelan, nesmălțuită, foarte puțin poroasă, cu dimensiunile: lungime 14 cm, lățime 3,5 cm, înălțime 11 cm, grosimea peretilor 5 mm. În interiorul diafragmei se așează o placă de plumb cu lungime de 13 cm, înălțime 12 cm, și cu o grosime de 4 mm, care servește drept anodă.

Diafragma de porțelan se umple cu o soluție apoasă de acid sulfuric 10%.

În exteriorul diafragmei sînt situate două plăci din aliaj Al: Ni = 3/1, cu o suprafață totală de 2,4–2,7 dm². Curentul a fost dat de un acumulator, care se încarcă permanent cu ajutorul unui redresor. În circuitul electric s-a intercalat un întrerupător de curent, un ampermetru și un voltmetru, pentru a avea indicații continue asupra curentului care alimentează celula de electroliză. S-a lucrat la o temperatură de 35–50°C; tensiunea curentului a variat între 4–4,5 V, iar intensitatea între 3,5–3,8 A. Concentrația ionilor de hidrogen a variat între limitele date în diferitele tabele. În decursul electrolizei pH-ul creștea mereu. Din această cauză, pentru a putea menține pH-ul între limitele date, a fost necesară introducerea citorva picături de acid sulfuric 50%, din cînd în cînd, în catolit.

Reducerea glucozei s-a controlat printr-o metodă proprie elaborată de autor [16].

Electroliza se consideră terminată cînd cantitatea de glucoză din catolit s-a redus sub 3%.

În timpul electrolizei catoda se corodează, iar hidroxidul de aluminiu format împiedică circulația normală a catolitului. Din această cauză este nevoie de o agitare puternică.

După terminarea electrolizei, catolitul se transvazează într-un pahar și se acidulează cu acid sulfuric diluat 1:1, pînă la un pH = 2–3. La acest pH, catolitul devine, clar, de culoare verzuie, iar pe fundul paharului se depune un strat negru de nichel metalic. Conținutul paharului se filtrează, nichelul depus fiind reținut pe hîrtie de filtru. După filtrare, lichidul se transpune într-un balon și se concentrează în vid, pînă la o consistență siropoasă și un volum de 150 cmc. Lichidul siropos, se tratează, cu cca. 2 litri alcool etilic 96% și totul se încălzește la 70°C. Amestecul alcoolic se tratează apoi cu carbonat de calciu, încetal cu încetul și sub continua agitare, pînă la un pH = 7. Soluția alcoolică caldă se filtrează, iar reziduuul de pe filtrul Büchner se spală de două ori cu cîte 200 cmc alcool. Soluția filtrată se lasă în repaus timp de 24 ore la 10°C. Dacă există manită în soluție, în acest răstimp ea se va depune. După filtrarea soluției și după o eventuală decolorare cu cărbune animal, se trece la concentrarea soluției în vid și recuperarea concomitentă a alcoolului. Se lucrează sub 60°C. După eliminarea tuturor substanțelor volatile, siropul se trece într-un cristalizor, răcit cu apă de la robinet. Se agită totul bine, și în scurt timp siropul se solidifică.

Din 180 g glucoză anhidră s-au obținut 144 g sorbită, de culoare albă, cu un conținut de 3,4 g glucoză, fără impurificări de manită.

Produsul obținut se prezintă ca un corp amorf, avînd aspectul parafinei, cu punct de topire între 60–65°C.

Energia consumată pentru obținerea unui kg de sorbită era de 2,5 Kw/oră.

Concluzii.

1. Materialul catodic Al: Ni = 3/1, pare a fi cel mai adecvat pentru obținerea sorbitei pe cele electrochimică în mediu alcalin, dintre toate materialele studiate în cadrul acestei lucrări. Față de aliajele similare Al: Ni = 1/1 sau 3/10, cu care s-a obținut un randament maxim de 53 %, cu aliajul sus amintit s-a obținut un randament maxim de curent de 64 %.

2. S-au precizat relațiile care există între diferiții factori care influențează procesul de reducere al glucozei la sorbită, în legătură cu materialul catodic amintit mai sus.

3. S-au determinat condițiile optime de obținere a sorbitei pe cale electrochimică, folosind drept material catodic $Al:Ni = 3/1$.

Concentrația inițială a glucozei în catolit 600 g/l,

densitatea de curent cca. 1,72 A/dm²,

pH = 8,2 — 8,7,

temperatura de lucru 35—40 °C,

raport catodic cca. 6,85,

randament de curent cca. 64 %,

energia consumată cca. 2,5 Kw/ore pro kg de sorbită.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. N. G. Belenikaia, H. A. Belozerski, „J.O.P.” 19, 1664 [1949].
2. M. T. Sanders, R. A. Hales, „J. Electrochem. Soc.” 96, 241 [1949].
3. H. J. Creighton, R. A. Hales, „C.A.” 43, 2104 [1949].
4. R. E. Kirk, D. Othmer, *Encyclop. of Chem. Techn.*, vol. I, 328 [1949].
5. W. H. Ervin, „Chemical Products”, 1953, 205.
6. H. J. Creighton, „Trans. Electrochem. Soc.” 75, 18 [1939].
7. M. L. Wolf from și colab., „J. Amer. Chem. Soc.” 68, 122, 578, 1443, 2342 [1946].
8. H. H. Strain, „J. Amer. Chem. Soc.” 56, 1756 [1934].
9. E. A. Parker, S. Swann jr., „Trans. Electrochem. Soc.” 92, 343 [1947].
10. F. Carnevali, J. C. Didier, „C.A.” 49, 5164 c [1955].
11. M. Ionescu, J. Brandesch, „Revista de chimie” nr. 12, 781 [1957].
12. A. I. Atanasiu, G. Faesco, *Electrochimie*. Editura tehnică, București, [1958].
13. N. A. Izgarışev, M. I. Fișin, „Usp. himii” nr. 4, 486 [1956].
14. Gh. Weiss, „Studia Universitatis Babeș-Bolyai”, *Chemia*, 1959, 193.
15. Gh. Weiss, „Revista de chimie” nr. 9, 537 [1959].
16. Gh. Weiss, „Revista de chimie” nr. 1, 38 [1953].

ВКЛАД В ПОЛУЧЕНИЕ СОРБИТА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

(Резюме)

В настоящей работе приводятся результаты исследований, касающихся получения сорбита с помощью электрохимического восстановления глюкозы, употребляя в качестве катодного материала сплав $Al:Ni = 3/1$.

Изучая электрохимическое восстановление глюкозы с сорбитом из всех исследуемых катодных материалов, как: ртуть, амальгамированный свинец, амальгамированный цинк, серебро, никель, графит и сплав $Al:Ni = 3/1$, наилучшие результаты были получены с последним материалом.

В отличие от других исследователей, показано, что, соблюдая определенные условия работы, можно управлять электрохимическим процессом таким образом, чтобы получился лишь сорбит, без своего изомера — маннита.

Также показано, что в данных условиях, хорошо определенных, можно управлять процессом электролиза и при 50 °C, без наблюдения в католите знаков смолообразования.

Влияние pH является решающим особенно тогда, когда преследуют чистоту при более повышенных температурах.

Концентрация глюкозы в католите, плотность тока, катодное отношение и способ мешания католита сильно влияют на выход тока.

Наилучшие условия, предлагаемые в этой работе, ввиду получения сорбита электрохимическим путем, следующие:

Катодный материал: сплав Al:Ni = 3/1.

Начальная концентрация глюкозы в католите — приблизительно 600 г/л.

Плотность тока — приблизительно 1,72 A/dm²; pH=8,2 — 8,7.

Температура работы = 35—40°C

Катодное отношение — приблизительно 6,85

Мешание — интенсивное.

Соблюдая эти условия работы, осуществляется выход тока 64%, а энергия потребляемая для 1 кг. сорбита будет приблизительно 2,5 KWh.

В работе содержится многочисленные таблицы и рисунки, способствующие хорошей документации экспериментальных данных.

CONTRIBUTION À L'OBTENTION DE LA SORBITE PAR RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DU GLUCOSE

(Résumé)

En étudiant la réduction électrochimique du glucose en sorbite, on a constaté que dans les matériaux cathodiques examinés — mercure, plomb et zinc amalgamés, nickel graphite, ainsi que l'alliage Al: Ni = 3/1 — c'est avec ce dernier qu'ont été obtenus les meilleurs résultats.

A la différence d'autres chercheurs, l'auteur démontre qu'en respectant certaines conditions de travail, l'on peut conduire le processus électrochimique de manière qu'il n'en résulte que de la sorbite, sans son isomère, la manite. De même on démontre que dans des conditions données, bien définies, le processus d'électrolyse peut être conduit même à 50°C sans manifester de signes de résinification au catholyte.

L'influence du pH est décisive, surtout quand on poursuit la pureté du produit final. Son influence est d'autant plus grande qu'on travaille à une température plus élevée.

Le rendement du courant est puissamment influencé par la concentration du glucose au catholyte, la densité du courant, le rapport cathodique et le mode d'agitation du catholyte.

Les meilleures conditions préconisées dans ce travail pour l'obtention de la sorbite par voie électrochimique sont :

Matériel cathodique : alliage Al, Ni = 3/1.

Concentration initiale du glucose au catholyte : cca 600 g/l

Densité du courant : cca 1,72 A/dm²

pH = 8,2--8,7

Température de travail : 35—40°C

Rapport cathodique cca 6,85

Agitation : intense.

En respectant ces conditions de travail on réalise un rendement du courant de 64%, l'énergie consommée pour 1 kg de sorbite étant d'environ 2,5 Kw/heures.

Le travail contient de nombreux tableaux et figures permettant une bonne documentation sur les données expérimentales.

REZUMATELE
UNOR COMUNICĂRI, PUBLICATE
ÎN DIFERITE REVISTE

STUDIU POLAROGRAFIC ASUPRA FORMĂRII ACIDULUI SILICO—12 MOLIBDENIC*

de

Acad. BALUCA RIPAN și N. CALU

Valoarea raportului h_n/h_a (în care h_n reprezintă înălțimea treptei polarografice înregistrată în mod normal, iar h_a pe cea înregistrată prin metoda derivată), ce variază în funcție de numărul electronilor participanți la reacția de electrod, constituie un criteriu pentru aprecierea acestui număr în analiza treptelor polarografice.

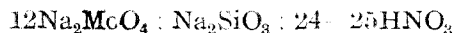
Prin acidularea unei soluții ce conține molibdat de sodiu și silicat de sodiu, în raport de $12\text{MCo}_3^{2-} : 1\text{SiO}_3^{2-}$ (conc. 10^{-1}M în MoO_3), în vederea sintezei acidului silico-12 molibdenic, se obțin — în funcție de pH-ul soluției — diferiți compuși izopolimolibdenici și silico-molibdenici.

De exemplu :

— La pH $\sim 6,4$ influența ionului silicat în procesul condensării molibdatului este neînsemnată și se înregistrează un echilibru între ionul paramolibdat, izopolimolibdații inferioari și ionul molibdat încă necondensat.

— Cu creșterea acidității soluției devine tot mai evidentă influența ionului silicat, astfel pH-ul 5,2 reprezintă un domeniu în care se formează și sînt stabili silico-molibdații inferioari (silico-1 molibdații sau silico-2 molibdații). La pH-uri și mai mici au loc noi regrupări, se obțin noi compuși intermediari (ex. silico-6 molibdații). Însă, la formarea silico-molibdaților inferioari se consumă numai o parte din ionii molibdat, restul urmînd procesul normal de condensare cu formarea izopolimolibdaților corespunzători (ex. la pH ~ 5 , se formează ionul paramolibdat).

— Sub pH-ul 3,20 (ce corespunde punctului de echivalență de pe curbele de titrare potențiomtrică) echilibrele evoluează în sensul formării compusului silico-12 molibdenic — domeniul optim de pH pentru obținerea acestui compus fiind cuprins între limitele 1,60—1,70 și corespunzînd raportului :



* Această lucrare este sub tipar cu textul integral în „Bull. Soc. Chim. France”, 1964.

În cazul formării acidului silico-12molibdenic echilibrele se stabilesc relativ încet obținându-se mai întâi, tranzitoriu, o formă mai puțin stabilă și care trece lent și ireversibil (în timp de 6—10 zile) într-o formă stabilă, îmbătrinită, asemănătoare cu cea obținută prin sinteză și cristalizare.

Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj

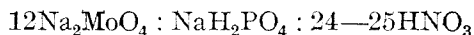
STUDIU POLAROGRAFIC ASUPRA FORMĂRII ACIDULUI FOSFO — 12 MOLIBDENIC

de

Acad. RALUCA RIPAN și N. CALU

Prin acidularea unei soluții ce conține molibdat de sodiu și fosfat de sodiu, în raport de 12 :1 (conc. $10^{-1}M$ în MoO_3), în vederea sintezei acidului fosfo-12 molibdenic, se obțin — în funcție de pH-ul soluției — diferiți compuși izopolimolibdenici și fosfo-molibdenici. Astfel, chiar de la primii echivalenți de acid adăugați (pH $\sim 6,4$), se înregistrează formarea fosfo-molibdaților inferiori (ex. fosfo-2 $^{1/2}$ molibdații), iar la acidități mai mari au loc noi regrupări, se obțin noi compuși intermediari (ex. fosfo-6 molibdații). Însă la formarea fosfo-molibdaților inferiori se consumă numai o parte din ionii molibdat, restul urmînd procesul normal de condensare cu formarea izopolimolibdaților corespunzători (ex. la pH ~ 5 se formează ionul paramolibdat).

Sub pH-ul 3,60 (ce corespunde punctului de echivalență de pe curbele de titrare potențiomtrică), echilibrele evoluează în sensul formării compusului fosfo-12 molibdenic, domeniul optim de pH fiind cuprins între limitele 1,57—1,67 și corespunzînd raportului :



Echilibrele se stabilesc rapid.

La acidularea unei soluții molibdenice ce conține ionii fosfat și silicat, într-un raport corespunzător, se formează acidul fosfo-12 molibdenic, viteza de formare a acestui compus fiind mai mare decît a acidului silico-12 molibdenic.

Echilibrele evoluează în timp.

Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj

CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CONDUCTOMETRIEI ÎN CURENT CONTINUU*

de

L.KÉKEDY și OS.MUZNAY

Comunicarea rezumă rezultatele cercetărilor autorilor efectuate pe baza unui principiu nou de a executa determinări conductometrice folosind curent continuu.

Se întrebuintează doi electrozi redox nepolarizabili (fero-fericianură și grafit), iar legea lui Ohm fiind valabilă în circuit, variația conductibilității în cursul titrării se poate urmări prin determinarea oricărui parametru din circuit. S-au efectuat determinări prin măsurarea intensității curentului. Se prezintă celula preconizată de autori în care soluția de titrat este separată de electrozii exteriori printr-o membrană schimbătoare de ioni. De asemenea se prezintă rezultatele câtorva titrări acidimetrice și de precipitare.

Universitatea „Babeș – Bolyai” Cluj

* Această lucrare a apărut cu textul integral în revista „Zeitschrift für analytische Chemie” 199,340 [1964].

BIOCHIMIA PROCESELOR DE ÎMBĂTRÎNIRE

Rolul grupărilor —SH asupra mecanismului biochimic în procesele de îmbătrânire*

— S i n t e z ă —

de

SIMION OERU

Concepția noastră asupra tulburărilor la nivel molecular caracterizate printr-o demetilare și cumulare de grupări disulfidice în organismul bătrîn — om și animale (șobolani, cobai, iepuri, ciini) — își găsește confirmarea prin aceeași observație făcută de diferiți cercetători la plantele bătrîne, în lîna oilor bătrîne, în incluziunile virotice păstrate timp îndelungat, precum și prin includerea scăzută a metioninei—S⁵ în proteinele secțiunilor de creier și ficat ale animalului bătrîn. Demetilarea și cumularea de grupări disulfidice în funcție de vîrstă au deci un caracter biologic general.

Tulburările produse micșorează rezistența proteinelor, formează „moleculă bolnavă” ce influențează procesele metabolice (produșii lor de degradare interferînd cu alți compuși intermediari ai metabolismului) și duc la toxemii cu un caracter cronic prin cumularea de grupări —S—S—, în sînge și în variate organe și de amoniac liber în creier.

Tulburările produse în echilibrul tioaminoacizilor și ale glutaminei la animalul bătrîn ca și acțiunea cisteinei de restabilire a echilibrului biochimic tulburat spre cel propriu animalului tînăr, indică intensitatea proceselor de îmbătrînire ale organismului; în condițiile de studiu al diferitelor organe, ale unuia și aceluiași animal bătrîn, ele indică gradul diferențiat de îmbătrînire a organelor studiate.

Cisteina, substanță proprie organismului, administrată animalului bătrîn, exercită prin gruparea ei —SH, o acțiune protectoare și de resensibilizare a echipamentului enzimatic tulburat la animalul bătrîn, mecanism ce influențează tendința de restabilire a echilibrului biochimic al acestuia spre cel propriu animalului tînăr.

Institutul de medicină și farmacie București

* Această lucrare a apărut cu textul integral în „Uspehi sovremennoi biologii”, 54, nr. 5 [1962].

METODĂ PENTRU STUDIUL VARIAȚIILOR CONTINGENTE ALE NEVOII DE AZOT*

de

M. D. MEZINCESCU, A. POPESCU-ȘTEFĂNESCU și C. BĂLAN

Într-o lucrare anterioară s-a descris o metodă pentru urmărirea variațiilor contingente de nevoi de azot, bazată pe dependența directă care există, la șobolan, între gradul de acoperire a nevoii azotate și activitatea xantindehidrogenazică a ficatului. Valabilitatea metodei a fost urmărită prin experiența în care s-a cercetat cu ajutorul ei efectele administrării separate a proteinelor din rație. În aceste cercetări activitatea xantindehidrogenazică a fost determinată cu ajutorul tehnicii Figge-Strong bazată pe metoda Thunberg. Cum această metodă este socotită astăzi depășită și deoarece ea conduce la exprimarea activităților enzimactice într-un mod impropriu pentru compararea lor riguroasă, în lucrarea de față s-au relatat experiențele anterioare folosindu-se pentru determinarea activității xantindehidrogenazică o metodă modernă mult mai precisă, metoda Villela. În cele trei experiențe noi care s-au făcut, efectele administrării separate a proteinelor au fost urmărite și prin metoda ponderilor. Rezultatele au confirmat pe cele obținute în lucrarea anterioară, demonstrând că metoda de cercetare a variațiilor contingente ale nevoii de azot — bazată pe studiul activității xantindehidrogenazice — este perfect valabilă. Totodată, ea permite să se recunoască modificările nevoii de azot mult mai discrete decât cele care se pot decela prin metoda ponderilor.

Institutul de medicină și farmacie București

* Această lucrare a apărut în „Archives sciences physiol.”, 16 [3] 245—254 [1962].

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA DINAMICII HUMUSULUI, A NATURII ȘI ÎNSUȘIRILOR COMPONENTELOR LUI, ÎN DIFERITE TIPURI DE SOL DIN VESTUL ȚĂRII *

de

P. L. MUREȘANU, GHIZELA CZEISLER, NICOLETA VÎLCEANU, GH. RĂCUȚIANU și
C. PETRESCU

Autorii prezintă o lucrare de sinteză asupra rezultatelor cercetărilor lor făcute — pînă în prezent — asupra humusului din solurile din vestul țării.

În prima etapă, au urmărit dinamica humusului, a raportului C :N, a azotului hidrolizabil și a fosforului asimilabil, constatînd că aceste valori variază în limite foarte largi în diferite complexe și tipuri de sol. Cercetările lor arată că nu există o corelație strînsă între raportul C :N, cu condițiile generale climatice — de geneză și evoluție — ale diferitelor tipuri de sol. Se constată o suprapunere a intervalului de variații a raportului C :N la tipuri de sol aflate în condiții pedo-climatice diferite. În consecință această valoare nu poate constitui și nu dă un mod de apreciere — caracteristic — decît o imagine generală asupra humificării și a conținutului în azot. Rezultatele obținute de autori sînt de altfel concordante cu ale altor cercetători din țară și din U.R.S.S.

În etapa a doua, autorii au urmărit separarea componentelor humusului — utilizînd în acest scop metoda peptizării fracționate a lui I. V. T i u r i n și completată de M. M. K o n o n o v a — la diferite tipuri de sol și în special la lăcoviști și cernoziomuri. Prin fracționare s-au separat : substanțele bituminoase, solubilul în HCl 0,05 N, acizii huminici și acizii fulvici — labil și puternic legați, insolubilul în acizi și baze : humina. Atît din cercetările lor proprii cît și ale altora se constată că raportul între acizii huminici și acizii fulvici, este mult mai specifică în caracterizarea genetică a unui tip de sol, decît raportul C :N.

În etapa a treia, s-au completat cercetările anterioare, prin studierea cîtorva însușiri fizice și fizico-chimice — în special ale acizilor huminici,

* Această lucrare a apărut cu textul integral în „Biologie și științe agricole”, 9, nr. 3-4 [1962].

fracțiunea cea mai caracteristică pentru toate tipurile de sol — și anume :

- capacitatea de îmbibare cu apă,
- capacitatea de coagulare cu cationi bivalenți,
- spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet, calculându-se — pe un anumit spațiu al spectrului — densitatea optică și
- la substanțele cu azot — organice — cu ajutorul cromatografiei de repartiție pe hîrtie — felul amino-acizilor.

În concluzie, cercetările au permis să se facă o mai bună caracterizare genetică a tipurilor de sol din vestul țării și să se sesizese unele căi pentru a crea și menține condiții optime de viață pentru plantele cultivate.

Institutul agronomic Timișoara.

ASUPRA STABILITĂȚII ÎN TIMP A CARACTERISTICILOR CHIMICE ȘI FIZICO-CHIMICE ALE PIEILOR TĂBĂCITE COMBINAT FORMOL-CROM*

de

GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ, A. CHIRIȚĂ, M. MANCIU, H. SCHIFTER și V. NĂNESCU

Într-o serie de lucrări anterioare, autorii au studiat două procedee de tăbăcire combinată formol-crom și formol-uree-crom.

În prezenta lucrare se verifică presupunerea, dacă în timp, caracteristicile chimice și fizico-mecanice ale pieilor astfel tăbăcite nu sunt modificate din cauza unei oarecari instabilități ale legăturilor formaldehidei cu colagenul.

Rezultatele acestui studiu arată că pieile tăbăcite combinat formol-crom, după o depozitare timp de 20 luni, nu-și înrăutățesc proprietățile inițiale.

Institutul politehnic Iași

* Această lucrare a apărut cu textul integral în „Industria ușoară” nr. 1 p. 3 (1963).

INFLUENȚA ACIDITĂȚII ASUPRA STABILITĂȚII COMBINAȚIEI FORMALDEHIDEI CU COLAGENUL*

de

GH. ALEXA, GH. CHIRIȚĂ, A. CHIRIȚĂ

Se studiază influența ce o poate exercita mediul acid asupra combinației formaldehidă-colagen.

Supunând pudra de piele formolată la acțiunea soluțiilor de acid sulfuric, clorhidric și formic de diferite valori de pH, se constată o oarecare deformolare. Această deformolare este influențată de valoarea pH-ului soluțiilor de natura acidului și de timpul de contact între soluții și pudra de piele formolată.

Acest studiu dovedește că desprinderea formaldehidei din unele legături ale sale cu grupele bazice ale pielii va fi mai accentuată în tanajul combinat formol-crom, formol-aluminiu, formol-fier și va decurge mult mai lent în cazul tanajului combinat formol-tanin care se efectuează într-un mediu mai puțin acid și în prezență de acizi organici.

Institutul politehnic Iași

* Această lucrare a apărut cu textul integral în „Industria ușoară” nr. 2, p. 45 [1963].

ERATA — ОПЕЧАТКИ

| Pag. Стр. | Rîndul Строка | In loc de: Напечатано : | Se va citi: Следует читать: |
|--------------|------------------|----------------------------|---|
| 8 | 16 | сверху | познавания |
| 52 | 25 | de sus | fig. 3 |
| 94 | 2 | de jos | [Si : 12 W] ⁴ |
| 102 | 1 | de jos | suf formă de t lurit |
| 116 | 1 | de sus | 100 mol |
| 151 | | in titlul | (VIII) |
| 156 | | fig. 7 a și b | —C ₆ H ₅ — |
| 159 | 18 | de sus | ·C ₆ H ₄ —NH ₂) ₂ |
| 163 | 10 | de sus | arenice |
| | 13 | de jos | arenici |
| 181 | 10 | de sus | K |
| 185 | | tabel r. 1 | H ₂ S |
| 190 | 10 | de jos | K |
| 267 | 4 | de sus | —NHCOCH ₂ —CH ₂ (CH ₃) ₂ |
| 304 | 4 | de jos | —CH ₅ |
| 401 | 1 | de sus | cationul |
| 488 | 19 | сверху | активования |
| | | | опознавания |
| | | | fig. 4 |
| | | | [Si : 12 W] ⁴ |
| | | | sub formă de telurit |
| | | | 100 ml |
| | | | (VII) |
| | | | —C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄ — |
| | | | ·C ₆ H ₄ —NH ₂) |
| | | | arilice |
| | | | aromatici |
| | | | K ₄ |
| | | | H ₂ S |
| | | | K ₄ |
| | | | —NHCOCH ₂ —N(CH ₃) ₂ |
| | | | —C ₂ H ₅ |
| | | | cationitul |
| | | | активирования |

1871-1872

43913