

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1964

C L U J

În cel de al IX-lea an de apariție (1964) *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 IX году издания (1964), *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями:

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

Dans leur IX-me année de publication (1964) 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

1964

CLUJ

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ—BOLYAI

Anul IX

1964

REDACTOR ȘEF:

Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTOR ȘEF ADJUNCT:

Acad. prof. ȘT. PÉTERFI

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

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

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

S U M A R

Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, Noi dimetilgloximați cobalt-(III)-aminici cu orto-dianisidină (IX)	7
M. IONESCU, S. MAGER, Reacții fotochimice în seria derivaților o-nitrobenziliden acetalilor (XX). Tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolul. Nota 2	13
Acad. I. TĂNĂSESCU , I. GANEA, R. ȚĂRANU, Reacții fotochimice în seria derivaților o-nitro-benziliden acetalilor (XXI). o-Nitrobenziliden acetalul hidrodesoxicolatului de metil	21
GH. WEISS, A. FODOR, Contribuțiuni la ancorarea urzelilor din fire de viscoză cu făină de castane sălbatice	25
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de dublă substituție	29
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de substituție cu reactant participant la un preechilibru	39
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, Contribuții la studiul adsorbției bioxidului de azot pe silicați de aluminiu (I). Capacitatea de adsorbție a caolinului chinezesc activat	47
CS. VÁRHELYI, B. BÖHM, Neelectroliți noi dimetilgloximato-cobaltici	55
E. FELSZEGHY, A. ÁBRAHÁM, C. MIHÁLY, Despre reacția glutationului cu izotiocianatul de fenil	63
I. CRIȘAN, C. LITEANU, Despre hidroliza sărurilor parțial disociate cu ambii ioni hidrolizabili	69
G. J. KULCSÁR, GY. LENGYEL-SZABÓ, Studiul sistemului bioxid de sulf-anilina (III). Izotermele de adsorbție în soluție apoasă	77
F. MÁNOK, C. KOVÁCS, Dozarea molibdenului prin titrare amperometrică cu oxină	85
Acad. I. TĂNĂSESCU , C. ANGHEL, AL. POPESCU, Despre condensarea o-nitrobenzaldehidei cu anilina (V)	89
E. CHIFU, L. ONICIU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (III). Determinarea cu radioizotopi a echilibrului presiune superficială — presiune hidrostatică	95
R. DEUTSCH, E. CHIFU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (IV). Hidrodinamica scurgerii împotriva presiunii hidrostatice	101
E. FELSZEGHY, L. NAGY, M. BOGDAN, Tabele și diagrame exergetice (I). Calculul și diagrama exergetice pentru bioxid de carbon, în intervalul de temperatură 216,4°K—303°K	111
 C r o n i c ă	
Despre participarea la reuniunea CITCE din Moscova (G. NIAC)	119
 R e c e n z i i	
Un manual de lucrări practice de chimie anorganică (V. NEAGU, F. MÁNOK)	121

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, Новые кобальто-(III)-аминовые диметилглиоксиматы с орто-дианизидином (IX)	7
М. ИОНЕСКУ, С. МАДЖЕР, Фотохимические реакции в серии производных о-нитробензилиденацеталей (XX). Три-О-(о-нитробензилиден)-миоинозитол (2.)	13
Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ , И. ГАНЯ, Р. ЦЭРАНУ, Фотохимические реакции в серии производных о-нитробензилиденацеталей (XXI). о-Нитро-бензилиденацеталь метилового гидродезоксиголата	21
Г. ВЕЙС, А. ФОДОР, К исследованию проклейки основ из вискозной пряжи мукой обыкновенного конского каштана	25
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Разложение и образование комплексонов реакциями двойного замещения	29
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Разложение и образование комплексонов реакциями замещения с реактивом, участвующим в предравновесии	39
Г. Й. КУЛЧАР, И. ВОДНАР, К исследованию адсорбции двуокиси азота на силикатах алюминия (I). Адсорбционная способность активированного китайского каолина	47
Ч. ВАРХЕИ, Б. БЁМ, Новые диметилглиоксиматокобальтовые неэлектролиты	55
Е. ФЕЛСЕГИ, А. АБРАХАМ, Ч. МИХАЙ, О реакции глутатиона с феноловым изороданатом	63
И. КРИШАН, К. ЛИТЯНУ, О гидролизе частично диссоциированных солей с обоими гидролизуемыми ионами	69
Г. Й. КУЛЧАР, Г. ЛЕНДЕЛ-САБО, Изучение системы сернистый ангидрид-анилин (III). Адсорбционные изотермы в водном растворе	77
Ф. МАНОК, К. КОВАЧ, Определение молибдена амперметрическим титрованием оксидом	85
Акад. И. ТЭНЭСЕСКУ , Ч. АНГЕЛ, А. ПОПЕСКУ, О конденсации о-нитробензальдегида с анилином (V)	89
Е. КИФУ, Л. ОНИЧУ, О поверхностной подвижности растворов поверхностно-активных веществ (III). Определение равновесия поверхностное давление радионуклидами	95
Р. ДОЙЧ, Е. КИФУ, О поверхностной подвижности растворов поверхностно-активных веществ (IV). Гидродинамика стока против гидростатического давления	101
Е. ФЕЛСЕГИ, Л. НАДЬ, М. БОГДАН, Эксергетические таблицы и диаграммы (I). Вычисление и диаграмма эксергии для двуокиси углерода в температурном интервале 216,4°K—303°K	111
Х р о н и к а	119
Р е ц е н з и и	121

S O M M A I R E

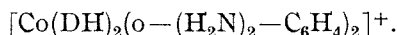
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, Nouveaux diméthylglyoximates cobalt-(III)-aminiques à ortho-dianisidine (IX)	7
M. IONESCU, S. MAGER, Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals (XX). Tri-O-(nitro-benzylidène)-mioinositol. 2 ^e note	13
Acad. I. TĂNĂSESCU , I. GANEA, R. ȚĂRANU, Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène acétals (XXI). La o-nitrobenzylidène acétal d'hyodésoxycholate de méthyle	21
GH. WEISS, A. FODOR, Sur le collage des chaînes de fils de viscose par la farine de marrons d'Inde	25
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Décomposition et formation de complexonates par réactions de double substitution	29
C. LITEANU, I. CRIȘAN, Décomposition et formation des complexonates par des réactions de substitution avec réactant participant à un prééquilibre	29
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, Contributions à l'étude de l'adsorption du bioxyde d'azote sur des silicates d'aluminium (I). Capacité d'adsorption du kaolin chinois activé	47
CS. VÁRHELYI, B. BÖHM, Nouveaux non-électrolytes diméthylglyoximate-cobaltiques	55
E. FELSZEGHY, A. ÁBRAHÁM, C. MIHÁLY, Sur la réaction du glutation à l'isothiocyanate de phényle	63
I. CRIȘAN, C. LITEANU, Sur l'hydrolyse des sels partiellement dissociés, avec les deux ions hydrolysables	69
G. J. KULCSÁR, GY. LENGYEL-SZABÓ, Étude du système bioxyde de soufre-aniline (III). Les isothermes d'absorption en solution aqueuse	77
F. MÁNOK, C. KOVÁCS, Dosage du molybdène par titrage ampérométrique à l'oxine	85
Acad. I. TĂNĂSESCU , C. ANGHEL, AL. POPESCU, Sur la condensation du o-nitrobenzaldéhyde par l'aniline (V)	9
E. CHIFU, L. ONICIU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (III). Détermination par des radio-isotopes de l'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique	95
R. DEUTSCH, E. CHIFU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (IV). Hydrodynamique de l'écoulement contre la pression hydrostatique	101
E. FELSZEGHY, L. NAGY, M. BOGDAN, Tableaux et diagrammes exergetiques (I). Calcul et diagramme de l'exergie pour le bioxyde de carbone, dans l'intervalle de température 216,4°K—303°K	111
Chronique	119
Les livres parus	121

NOI DIMETILGLIOXIMAȚI COBALT-(III)-AMINICI CU ORTO-DIANISIDINĂ (IX)

de

Acad. R. RIPAN și CS. VÁRHELYI

Referitor la formarea dimetilglioximaților cobaltici cu diamine, în literatură se găsește numai lucrarea lui H. Nakatsuka și H. Iinuma [1]. Acești cercetători au încercat introducerea orto-fenilendiaminei în nucleul complex cobaltic. Ei au arătat că în locul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{orto-fenilendiaminei}]^+$ se formează un derivat cu două molecule de orto-fenildiamină în sfera interioară de coordinare, și anume cationul complex monovalent bis-dimetilglioximato-bis-orto-fenilendiamin-cobaltic :



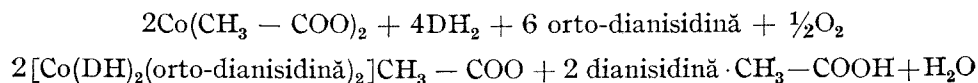
(„DH” este radicalul dimetilglioخimei: $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{N} - \text{OH}) - \text{C}(=\text{N} - \text{O} \dots) - \text{CH}_3$).

Faptul acesta constituie prima dovadă în favoarea configurației trans a combinațiilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ și a structurii planare a grupei atomice $\text{Co}(\text{DH})_2$.

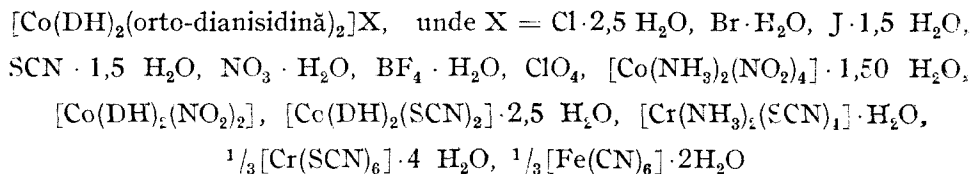
Într-o lucrare anterioară [2] am descris un cation complex nou din această clasă și anume cationul bis-dimetilglioximato-di-meta-toluilendiamin-cobaltic: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m} - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2]^+$.

Studiind pe mai departe interacțiunea diaminelor cu sărurile cobaltoase în prezență de dimetilglioximă, în lucrarea de față se descrie o serie de săruri noi complexe, derivați ai orto-dianisidinei.

S-a constatat că prin oxidarea acetatului de cobalt(II) în prezență de dimetilglioximă și de orto-dianisidină se formează un cation complex nou, monovalent conform ecuației :



Existența acestui cation complex s-a dovedit pe cale preparativă, obținându-se 13 săruri complexe, și anume:



Punerea în evidență a acestei clase noi de combinații este o dovadă directă, realizată pe cale preparativă în favoarea configurației trans a derivaților $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ și a structurii planare a grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$. Structura probabilă a cationului nou este reprezentată în fig. 1.

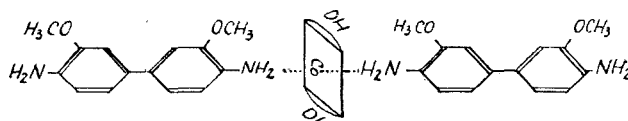


Fig. 1. Structura probabilă a ionului complex: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortodianisidină})_2]^+$.

Partea experimentală.

Prepararea soluției de $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-dianisidină})_2]$ acetat.

Se dizolvă 23,2 g de dimetilgloximă (0,2 moli) într-un litru de etanol fierbinte, se adaugă apoi 73,2 g orto-dianisidină (0,3 moli) în 500 ml de etanol și se răcește. În continuare se adaugă 24,9 g $\text{Co}(\text{CH}_3 - \text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ în 300 ml de apă și se barbotează aer prin amestecul soluțiilor în vederea oxidării cobaltului. Barbotarea aerului prin soluție durează 7–10 ore. Apoi se filtrează soluția brună și se adaugă apă până la un volum de 2000 ml. Soluția astfel obținută – care s-a folosit pe mai departe pentru obținerea unor săruri noi – conține 0,05 moli $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-dianisidină})_2]$ acetat într-un volum de 1 lit.

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-dianisidină})_2] \text{Cl} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (858,2).

Se dizolvă 2,9 g NaCl (0,05 mol) în 30 ml apă și se amestecă cu 100 ml din soluția de mai sus. Se precipită în scurt timp o substanță microcristalină de culoare brună. Se filtrează, se spală de 4–5 ori cu câte 20–25 ml de apă și se usucă la aer.

Randament: 3,15 g (73,4%)

Analiză: Găsit Co 6,68, Cl 4,23, H₂O 5,56

Calculat pe formula: $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2] \text{Cl} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$
Co 6,86, Cl 4,13, H₂O 5,25

2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-dianisidină})_2] \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (875,6).

Se dizolvă 2,45 g NH₄Br (0,025 moli) în 200 ml apă și se amestecă cu 0,005 moli $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{dianisidină})_2]$ acetat în 100 ml de etanol 50%.

După 1–2 ore se filtrează o substanță microcristalină de culoare brună. Randament: 2,7 g (61,7%)

Analiză: Găsit: Co 6,75, Br 9,23, H₂O 1,95

Calculat pe formula: $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2] \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Co 6,73, Br 9,12, H₂O 2,10

3. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] \cdot J \cdot 1,5 H_2O$ (931,6).

Din 0,005 moli $[Co(DH)_2 (dianisidină)_2]$ acetat în 100 ml de etanol 50% și din 4,15 g KJ (0,025 moli) în 200 ml apă se obține o substanță microcristalină de culoare brună.

Randament : 3,9 g (83,7%)

Analiză : Găsit Co 6,20, J 13,72, H_2O 2,63

Calculat pe formula $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] \cdot J \cdot 1,5 H_2O$
Co 6,32, J 13,62, H_2O 2,90

4. $[Co(DH)_2 (o\text{-d'anisidină})_2] \cdot SCN \cdot 1,5 H_2O$ (862,8)

Se obține din 0 5 mol $[Co(EH)_2 (dianisidină)_2]$ acetat în 100 ml de etanol 50% și din 2,43 g (0,025 moli) KCNS în 200 ml apă.

După 1–2 ore se filtrează o substanță microcristalină de culoare brună închisă.

Randament : 4,3 g (99,0%)

Analiză : Găsit Co 6,93, SCN 6,80, H_2O 3,05

Calculat pe formula $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] \cdot SCN \cdot 1,5 H_2O$
Co 6,83, SCN 6,73, H_2O 3,14

5. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] \cdot BF_4 \cdot H_2O$ (832,6)

Se dizolvă 1,1 g $NaBF_4$ (0,01 mol) în 100 ml apă și se adaugă 0,005 mol $[Co(DH)_2 (dianisidină)_2]$ acetat în 100 ml de etanol 50%. Se precipită instantaneu o substanță microcristalină de culoare brună-neagră. Randament : 3,0 g (68%)

Analiză : Găsit Co 6,41, N 12,81, H_2O 1,45

Calculat pe formula $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] \cdot BF_4 \cdot H_2O$
Co 6,67, N 12,70, H_2O 2,04

6. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] \cdot ClO_4$ (877,2).

Se obține la fel printr-o reacție de dublu schimb cu un exces de acid percloric 2%. Substanța se prezintă sub formă de pulbere microcristalină de culoare brună.

Analiză : Găsit Co 6,61, N 12,50

Calculat pe formula : $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] \cdot ClO_4$
Co 6,71, N 12,77

7. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] \cdot NO_3 \cdot H_2O$ (857,8).

Sinteza azotatului respectiv este analogă cu cea a substanțelor precedente. Pulbere microcristalină de culoare brună.

Analiză : Găsit Co 6,90, N 14,62, H_2O 2,30

Calculat pe formula $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] \cdot NO_3 \cdot H_2O$
Co 6,87, N 14,70, H_2O 2,10

8. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] [Co(NH_3)_2 (NO_2)_4] \cdot 1,5 H_2O$ (1081,8).

Se dizolvă 3,0 g sare Erdmann (0,01 mol) în 300 ml apă și se adaugă 0,005 mol $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2]$ acetat în 100 ml de etanol 50%. Precipitatul microcristalin, de culoare brună se prelucrează ca și la substanțele precedente. Randament : 4,2 g (77,7%)

După cum se vede din termograma 1 din fig. 2, substanța se deshidratează pînă la 120° și se descompune brusc la 145°.

Analiză : Găsit Co 10,65, NH_3 3,06, H_2O 2,54

Calculat pe formula : $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] [Co(NH_3)_2 (NO_2)_4] \cdot 1,5 H_2O$
Co 10,61, NH_3 3,14, H_2O 2,50

9. $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] [Co(DH)_2 (NO_2)_2] \cdot (1158,9)$.

Se obține din 3,82 g H $[Co(DH)_2 (NO_2)_2] \cdot H_2O$ în 200 ml de etanol 50% și din 0,005 mol $[Co(DH)_2 (o\text{-dianisidină})_2] \cdot CH_3 - COO$ în 100 ml de etanol 50%. Substanță microcristalină de culoare brună.

Analiză : Găsit Co 10,06, N 16,80

Calculat pe formula : $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (C_{14}H_{16}N_2O_2)_2] [Co(DH)_2 (NO_2)_2]$
Co 10,17, N 16,92

10. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2] [\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{SCN})_2] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (1228,1).

Se dizolvă 4,33 g H $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{SCN})_2] \text{ H}_2\text{O}$ (0,01 mol) în 80 ml de etanol 70% și se adaugă 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2] \text{ CH}_3 - \text{COO}$ în 100 ml de etanol 50%. Precipită în scurt timp o substanță microcristalină de culoare brună închisă. Randament : 2,1 g (32,7%)

Analiză : Găsit Co 9,83, SCN 9,27, H_2O 3,54

Calculat pe formula : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2] [\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{SCN})_2] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$
Co 9,60, SCN 9,46, H_2O 3,67

Termograma 2 din fig. 2 arată că substanța se deshidratează pînă la 130°. O descompunere mai considerabilă se observă între 200–250°.

11. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2] [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 (\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1114,1).

Substanța se obține din 3,3 g sare Reinecke în 700 ml de apă și din 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2] \text{ CH}_3 - \text{COO}$ în 100 ml de etanol 50%. Pulbere microcristalină de culoare brună-roșie. Randament : 5,5 g (98,7%)

Analiză : Găsit $\frac{1}{3} \text{ Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{ Cr}_2\text{O}_3$ 14,15, NH_3 2,98, H_2O 1,50

Calculat pe formula : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2] [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 (\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $\frac{1}{3} \text{ Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{ Cr}_2\text{O}_3$ 14,03, NH_3 3,05, H_2O 1,62

După cum se vede termograma 3 din fig. 2, combinația aceasta se deshidratează pînă la 140–150° și se transformă treptat într-un amestec stoechiometric de oxizi. O descompunere mai rapidă se observă la 220–260°C.

12. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2]_3 [\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (2805,8).

Se obține la fel printr-o reacție de dublu schimb din 1,7 g $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ (0,0036 moli) în 500 ml apă și din 0,005 mol $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2] \text{ CH}_3 - \text{COO}$ în 100 ml de etanol 50%. Masă microcristalină de culoare brună. Randament : 5,7 g (40,6%)

Analiză : Găsit $\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{ Cr}_2\text{O}_3$ 11,28, SCN 12,30, H_2O 2,47

Calculat pe formula : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]_3 [\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
 $\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{ Cr}_2\text{O}_3$ 11,29, SCN 12,42 H_2O 2,57

Termograma 4 din fig. 2 arată că substanța se deshidratează pînă la 150°C, este stabilă pînă la 190–200°. Peste 280–300°C se descompune treptat într-un amestec stoechiometric de oxizi.

13. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{o-dianisidină})_2]_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (2581).

Se prepară în mod analog cu combinațiile precedente. Pentru reacția de dublu schimb se întrebuițează $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2% luat în exces.

Substanța microcristalină de culoare brună-neagră.

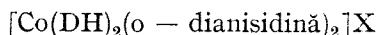
Analiză : Găsit $\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{3} \text{ Fe}_3\text{O}_4$ 12,35, N 16,40

Calculat pe formula : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
 $\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{3} \text{ Fe}_3\text{O}_4$ 12,30, N 16,28

După cum se vede din termograma 5 din fig. 2, ferricianura se deshidratează pînă la 130° și se descompune treptat la încălzire. O pierdere de greutate mai considerabilă se observă la 230–240°.

Comparînd proprietățile fizico-chimice ale combinațiilor bis-dimetilglioximato-bis-orto-anisidină-cobaltice :

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o} - \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}$, descrise într-o comunicare anterioară [3], cu derivații analogi ai orto-dianisidinei :



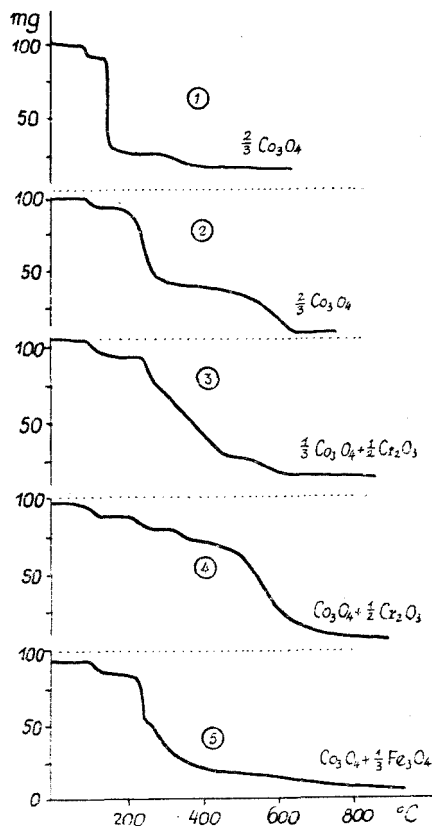
se poate constata, că cele din urmă au o culoare mai închisă și o solubilitate mult mai redusă în apă și în etanol datorită greutateii moleculare mult mai mari și a proprietăților chimice diferite ale orto-dianisidinei în comparație cu orto-anisidină.

Prin oxidarea acetatului de cobalt în prezență de dimetilgloximă și de benzidină s-a obținut la fel o soluție intens colorată în brun, ca și în cazul folosirii orto-dianisidinei. Din această soluție am precipitat o serie de substanțe microcristaline cu diferiți anioni simpli și complecși. Analizele chimice arată însă că aceste precipitate nu sînt unitare și nu corespund formulei generale: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{benzidină})_2]\text{X}$.

Observație: Viteza încălzirii a cuptorului la analizele termogravimetrice fost $10^\circ/\text{min}$.

Fig. 2. Termogramele substanțelor:

- „1” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidină})_2]$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
 „2” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidină})_2]$
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$
 „3” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidină})_2]$
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 „4” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidină})_2]_3$
 $[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 „5” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidină})_2]_3$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



BIBLIOGRAFIE

1. I. Nakatsuka, H. Iinuma, J. Chem. Soc. Japan. **55**, 630 (1934).
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi, J. Ürmösi, Studii Cercet. Chimie (Cluj) (1963) sub tipar.
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi, L. Simon, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia, **I**, 123 (1963)

НОВЫЕ КОБАЛЬТО-(III)-АМИНОВЫЕ ДИМЕТИЛГЛОКСИМАТЫ С ОРТО-ДИАНИЗИДИНОМ

(Резюме)

Авторы подтверждают существование нового комплексного бисдиметилглюксимато-бис-орто-дианизидин-кобальтового катиона: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianизидин})_2]^+$ препаративным методом, получив рядом реакций двойного обмена 13 новых труднорастворимых соединений.

творимых комплексных солей, а именно: $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{X}$, где „X” = $\text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{J} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SCN} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ClO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1/3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Эти вещества отличаются исключительно ограниченной растворимостью в воде и этаноле от соответствующих орто-анизидинпроизводных: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-анизидин})_2]\text{X}$, описанных в предыдущем сообщении [3].

Подготовительные исследования авторов, проведенные для изолирования соединений типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{бензидин})_2]\text{X}$ в чистом, унитарном виде, не привели к положительным результатам.

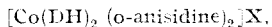
Кроме химического синтеза и анализа провели ряд термогравиметрических измерений некоторых из этих производных.

NOUVEAUX DIMÉTHYLGLYOXIMATES COBALT-(III)-AMINIQUES À ORTHO-DIANISIDINE

(Résumé)

Les auteurs de l'étude confirment l'existence du nouveau cation complexe : bis-diméthylglyoximato-bis-dianisidine-cobaltique : $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidine})_2]^+$ par la méthode préparative, obtenant par une série de réactions de double échange 13 nouveaux sels complexes, peu solubles, à savoir : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{X}$, où „X” = $\text{Cl} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{J} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SCN} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ClO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1/3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ces substances sont remarquables pour leur solubilité extrêmement réduite dans l'eau et dans l'éthanol, en comparaison des dérivés ortho-anisidine correspondants :



décrits dans une communication antérieure [3].

Les études préparatives des auteurs en vue d'isoler les combinaisons de type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{benzidine})_2]\text{X}$ à l'état pur et unitaire n'ont pas donné de résultats positifs.

En dehors de la synthèse et de l'analyse chimique, on a effectué aussi une série de mesures thermogravimétriques sur certains de ces dérivés.

REAȚII FOTOCHIMICE ÎN SERIA DERIVAȚILOR o-NITRO-BENZILIDEN ACETALILOR (XX)*

Tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolul. Nota 2

de

MARIA IONESCU, S. MAGER

Încercările de sintetizare a cetalilor (acetalilor) ciclici ai mioinozitolului cu acetonă sau benzaldehidă s-au dovedit a fi mult timp infructuoase [2, 3, 4], pînă cînd D a n g s c h a t reușește să obțină 1 : 2-O-izopropiliden-mioinozitolul printr-o metodă [5] pe care însă A n d e r s o n [6] nu a putut-o reproduce ulterior.

A n g y a l, care a lucrat mult și cu rezultate frumoase în domeniul inozitoloilor, a reușit să pună la punct o metodă reproductibilă [7] de obținere a 1 : 2-O-izopropiliden-mioinozitolului prin sintetizarea intermediară a 3 : 4 — 5 : 6 — 0 — tetraacetil — 1 : 2 — izopropiliden-mioinozitolului, care prin hidroliza grupărilor acetil duce la obținerea 1 : 2-O-izopropiliden-mioinozitolului.

Randamentul global pe cele două faze ale sintezei atinge însă abia 7% datorită randamentului mic din prima fază (11%), cînd 75% din mioinozitol nu reacționează cu acetona și se poate recupera.

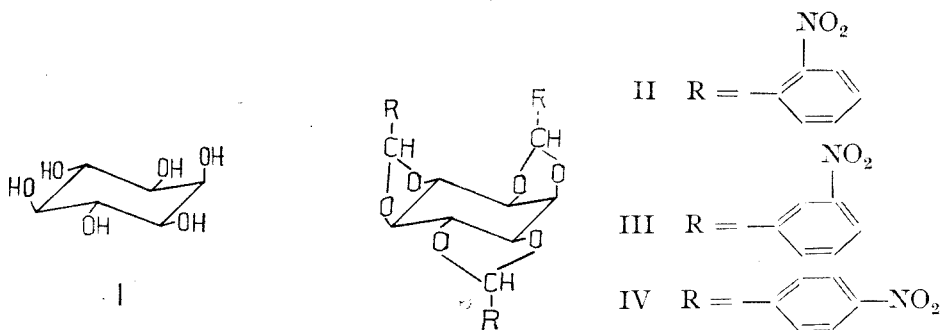
Urmînd exemplul lui M i c o v i c [8] și S a l m i [9], care recomandă prepararea ciclohexiliden-cetalilor, substanțe ușor cristalizabile, A n g y a l [10] prepară ciclohexiliden-cetali ai mioinozitolului, reușind să obțină un monociclohexiliden-cetal cu un randament slab (2%) și trei dicetali identificați ca 1 : 2 — 3 : 4-, 1 : 2 — 4 : 5- și 1 : 2 — 5 : 6-0-diciclohexiliden-mioinozitoli cu randamente mai bune (5%, 16% și 15%).

Într-o lucrare recentă [11] A n g y a l aplică metoda interschimbului cetalic des folosită în ultimul timp pentru obținerea acetalilor și cetalilor, reușind să obțină randamente foarte bune (67,8%) în sinteza 1 : 2 — 3 : 4 — 5 : 6-tri-O-izopropiliden-(—)-inozitolului. Aplicînd însă această metodă mioinozitolului, el constată că reacția nu are loc. Aceeași constatare e

* Nota XIX : vezi [1].

prilejuită și de încercările din prezenta lucrare de a condensa prin metoda interschimbului cetalic di-metil-acetalul o-nitro-benzaldehidei, sintetizat conform datelor din literatură [12], cu mioinozitolul. Într-adevăr nu s-a putut pune în evidență formarea în aceste condiții a unui acetal.

Așa după cum am arătat într-o lucrare anterioară [1], condensarea mioinozitolului (I) cu o-nitro-benzaldehida în prezența pentoxidului de



fosfor duce la formarea surprinzătoare a unui tri-acetal (II), a cărui structură dovedește acetalizarea a două perechi de grupări hidroxilice situate în trans- e,c.

Datele obținute anterior sînt confirmate și în lucrarea de față prin efectuarea analizei elementare, precum și prin determinarea greutateii moleculare. Randamentul cu care se obține triacetalul variază între 30—40%, prepararea reprezentînd o sinteză simplă, ușor de efectuat, cu obținerea unor produși solizi ce se prelucrează și purifică fără dificultate.

Deși s-a variat atît timpul de reacție cît și cantitatea de o-nitro-benzaldehidă și de pentoxid de fosfor introdus în reacție, nu s-a obținut din sinteză decît tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitol (II) în cantitate mai mică sau mai mare în funcție de condiții, fără a se putea surprinde formarea unui mono-sau diacetal ca în cazul reacției epiinozitolului și (-)-inozitolului cu acetona [7].

Prelucrarea apelor mume de la sinteza triacetalului nu permite punerea în evidență a unei cantități izolabile de produși de reacție secundari (eventual mono- sau di-acetali).

Dozarea o-nitro-benzaldehidei nereacționate cu ajutorul 2:4-di-nitro-fenil-hidrazinei sub formă de hidrazonă, arată că doar cantități mici de o-nitro-benzaldehidă scapă bilanțului de substanță intrată și ieșită din reacție. În acest bilanț se ține cont și de faptul (dovedit prin efectuarea unei probe martor), că o parte din o-nitro-benzaldehidă este degradată sub acțiunea pentoxidului de fosfor și nu mai poate fi deci decelată prin dozarea cu 2:4-di-nitro-fenil-hidrazină. O parte din cantitatea relativ mică (~18%) de o-nitro-benzaldehidă, ce scapă bilanțului este înglobată desigur și în produsul secundar ce formează reziduul care rămîne după spălarea produsului de reacție cu apă și alcool și după extracția lui cu benzină și benzen. Acest produs este insolubil atît în apă și în solvenți

organici, iar analiza elementară efectuată pe produsul brut (nu s-a reușit purificarea lui) arată conținutul aproximativ: C \approx 20%, H \approx 4,5%, N \approx 2%, P 15%. Este vorba desigur de un produs ce conține resturi fosforice legate esteric la grupările hidroxilice ale mioinozitolului.

Concluzia ce se trage din cele de mai sus, este că acetalizarea mioinozitolului cu o-nitro-benzaldehidă în prezența pentoxidului de fosfor duce în mod constant la formarea tri-acetalului ca singur produs de reacție, punând astfel în evidență faptul că între vitezele de acetalizare a perechilor de grupări hidroxilice situate în cis- și cele situate în trans- e.e. nu există diferențe apreciable.

În continuarea studiului acetalizării mioinozitolului, s-a încercat înlocuirea pentoxidului de fosfor ca agent de condensare cu sulfat de sodiu anh., sulfat de cupru anh., clorură de zinc anh. sau clorură de calciu anh., dovedindu-se însă că reacția nu are loc, deoarece se recuperează de fiecare dată, în întregime, cantitatea de o-nitro-benzaldehidă introdusă în reacție.

De asemenea s-a încercat condensarea mioinozitolului cu m- și p-nitrobenzaldehydă în prezența pentoxidului de fosfor, obținându-se ca singuri produși de reacție tot triacetalii (III, IV), însă cu randamente mai mici decât în cazul condensării cu o-nitro-benzaldehidă. Dintre cei trei izomeri ai nitro-benziliden-mioinozitolului (II, III, IV) primul, care conține gruparea o-nitro-benzilidenică, susceptibilă de izomerizare fotochimică, oferă posibilități de studiu în domeniul reacțiilor fotochimice. Rezultatele obținute vor fi comunicate ulterior.

Încercările de condensare a mioinozitolului cu p-clor-benzaldehidă, p-dimetil-amino-benzaldehidă și cloral în prezența pentoxidului de fosfor nu au dus la rezultate pozitive.

Partea experimentală.

1 : 2-3 : 4-5 : 6-Tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolul (II).

2 g mioinozitol (0,011 moli) anhidru se mojarază intim cu 6 g o-nitro-benzaldehidă (0,004 moli, exces 19%) și apoi, lucrând cât mai repede, cu 5 g pentoxid de fosfor. Amestecul se introduce într-un flacon Erlenmeyer astupat și se încălzește într-o etuvă la 50-60° timp de 10-15 ore, cînd totul se prinde în masă. După acest timp, conținutul flaconului se tratează cu apă (500 ml) desprinzînd cu o baghetă substanța lipită pe fundul flaconului. Se îndepărtează apa prin decantare și se mai spală cu 2 x 250 ml apă, ultima dată aducînd totul pe un filtru creț (filtrarea merge foarte încet). Se execută aceeași operațiune de spălare cu 50 ml alcool 96%. Reziduul rămas se extrage după uscare, la fierbere cu 3 x 100 ml benzină pentru îndepărtarea cât mai totală a o-nitro-benzaldehidei nereacționate și apoi același rezidu se extrage cu 3 x 50 ml benzen la fierbere. Soluțiile benzenice reunite se decolorează cu puțin cărbune animal și bentonită, iar după filtrare se precipită cantitativ cu benzină. Rezultă o substanță albă, amorfă, extrem de electrizabilă, cu p.t. = 130-135° cu prealabilă contracție. Randament 2,12 g (33%). C₂₇H₂₁O₁₂N₃ (579,46) calculat C 55,96, H 3,65, N 7,25, găsit C 56,18, H 3,53, N 7,29.

Greutatea moleculară 607 (Rast, în camfor).

În timpul prelucrării produsului brut de reacție și anume după extracția cu benzină și benzen a acestui produs, rămâne un reziduu insolubil atît în solvenții organici cît și în apă. Acest reziduu, care nu a putut fi purificat, conține și fosfor pe lângă carbon și azot, fiind vorba probabil de un produs ce conține resturi fosforice legate esteric la grupările hidroxilice ale mioinozitolului. Analiza acestui produs brut dă următorul rezultat :

$$C \approx 20\%, H \approx 4,5\%, N \approx 2\%, P \approx 15\%$$

Acetalizarea mioinozitolului cu o-nitro-benzaldehidă în funcție de timp și urmărirea bilanțului de o-nitro-benzaldehidă.

Pentru a stabili timpul optim necesar formării acetalului s-au realizat acetalizări cu timpuri de reacție diferite și s-au efectuat dozări ale o-nitro-benzaldehidei neintrate în reacție cu ajutorul 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazinei. Toate dozările efectuate s-au făcut cu o soluție de 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazină obținută prin solvirea a 2,5 g 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazină în 50 ml acid sulfuric 98% și diluarea soluției cu apă la volumul de 1000 ml. La 5 (10) ml probă luată în lucru s-au adăugat 50 (100) ml. După o agitare puternică și lăsare în repaus timp de 12—24 ore, precipitatul s-a filtrat pe un creuzet filtrant G₃ și după spălare cu acid sulfuric 20% și apoi cu apă pînă la neutru s-a uscat la 110° și s-a cântărit la balanța analitică.

În toate cele 8 probe efectuate s-a pornit de la 0,5 g mioinozitol, 1,5 g o-nitro-benzaldehidă și 1,5 g pentoxid de fosfor încălzite timp de 10 ore la 60°. Prelucrarea s-a făcut la toate probele conform indicațiilor descrise la sinteza 1 : 2-3 : 4-5 : 6-tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolului, iar dozarea o-nitro-benzaldehidei s-a efectuat astfel : soluția apoasă de spălare a produsului de reacție se duce la un volum determinat și pe o cotă parte se efectuează precipitarea cu o soluție de 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazină (dozarea I). Cu soluțiile alcoolice de spălare se procedează la fel (dozarea II). Benzina cu care s-a efectuat extracția o-nitro-benzaldehidei (după spălarea cu alcool) se evaporă la sec și reziduul se solvă în alcool. Apele mume benzen-benzină (rezultate după precipitarea și filtrarea acetalului) se concentrează prin distilare și apoi se evaporă la sec, iar reziduul se reia cu alcool. Soluția alcoolică astfel obținută se reunește cu cea anterioară (obținută prin solvirea rezidului provenit prin evaporarea benzinei cu care s-a extras o-nitro-benzaldehida din produsul de reacție brut), se duce la balon cotelat și se dozează cu 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazină (dozarea III).

În efectuarea bilanțului s-a ținut cont și de rezultatele „probei martor” (acțiunea pentoxidului de fosfor asupra o-nitro-benzaldehidei), care arată că o parte din o-nitro-benzaldehidă este degradată sub acțiunea pentoxidului de fosfor și deci nu mai poate fi dozată sub formă de dinitro-fenil-hidrazonă. Această fracțiune este cuprinsă în calculul bilanțului. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Proba	Timp în ore	Cant. de o-nitro-benzaldehidă	Rendament		Intrat în reacție	Nereacționat				Total	Lipsă din bilanț	
			grame	%		Dozarea I	Dozarea II	Dozarea III	Degradat de P ₂ O ₅		grame	%
1	0,5	1,5	0,14	8,5	0,109	0,634	0,433	—	0,195	1,371	0,129	8,6
2	1	1,5	0,22	13,6	0,173	0,312	0,340	0,24	0,195	1,260	0,24	16
3	3	1,5	0,28	17,8	0,219	0,291	0,242	0,311	0,195	1,258	0,242	16,1
4	5	1,5	0,31	19,8	0,242	—	—	—	—	—	—	—
5	7	1,5	0,33	20,9	0,258	0,286	0,251	0,288	0,195	1,220	0,28	18,6
6	10	1,5	0,50	30	0,391	0,271	0,208	0,305	0,195	1,370	0,13	8,7
7	15	1,5	0,46	28,7	0,360	0,248	0,261	0,290	0,195	1,294	0,206	13,7
8	24	1,5	0,42	26,7	0,328	0,220	0,234	0,285	0,195	1,262	0,238	15,3

După cum rezultă din tabel, timpul optim de reacție este cuprins între 10 și 15 ore. Deemn de remarcat este faptul că deja la 1/2 oră se ajunge la un randament de 8%.

Dozarea o-nitro-benzaldehidei nereacționate duce la observația că din bilanț lipsește doar o mică cantitate de o-nitro-benzaldehidă, din care o parte se găsește înglobată în produsul secundar al reacției ce conține fosfor, iar altă parte se pierde în timpul prelucrării.

Ca urmare a celor de mai sus se observă că marea majoritate a o-nitro-benzaldehidei nereacționate se regăsește la sfârșitul bilanțului și se poate trage concluzia că singurul produs obținut prin acetalizarea mioinozitolului cu o-nitro-benzaldehidă, indiferent de timpul de reacție, este tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolul.

Acțiunea pentoxidului de fosfor asupra o-nitro-benzaldehidei (proba „marțor”).

Pentru a putea efectua un bilanț cât mai real al o-nitro-benzaldehidei ce participă la reacția de acetalizare, este necesar să se țină cont și de cantitatea de o-nitro-benzaldehidă care e sustrasă acțiunii 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazinei prin degradarea ei de către pentoxidul de fosfor folosit ca deshidratant. În acest scop s-au efectuat probe marțor, tratind o-nitro-benzaldehida cu pentoxid de fosfor și dozind cu ajutorul 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazinei cantitatea de o-nitro-benzaldehidă nedegradată.

S-a procedat în modul următor : 1 g o-nitro-benzaldehidă fin pulverizată se mojarază intim cu 1 g pentoxid de fosfor. Amestecul se introduce într-un flacon Erlenmeyer astupat ce se încălzește în etuvă la 60° timp de 10 ore. După răcire se adaugă amestecului alcool apos 50% și totul se aduce într-un balon cotat de 100 ml, din care se scoate cu o pipetă o cotă parte (5 ml sau 10 ml) la care se adaugă 50 sau 100 ml reactiv (2 : 4-dinitro-fenil-hidrazină). Rezultatele dozărilor sînt redată în tabelul 2.

Tabelul 2

Proba	o-N.B. în probă	Hidrazonă	o-N.B. dozat	Pierdere	
				grame	%
1 a	0,1	0,1903	0,0868	0,0132	13,2
1 b	0,1	0,1795	0,0855	0,0145	14,5
2 a	0,05	0,0949	0,0433	0,0067	13,4
2 b	0,05	0,0906	0,0413	0,0087	17,4

În calcularea bilanțurilor de o-nitro-benzaldehidă efectuate s-a luat deci întotdeauna în considerare o pierdere de aproximativ 14% o-nitro-benzaldehidă, pusă pe seama acțiunii pentoxidului de fosfor. Desigur că în cazul reacțiilor de acetalizare, cînd pe lângă cei doi componenți este prezent și mioinozitolul, intervin și alți factori, însă într-o primă aproximație pentru calcularea acestui bilanț considerăm ca justificată introducerea în calcul a acestei pierderi de 14%.

Acetalizarea mioinozitolului în funcție de cantitatea de o-nitro-benzaldehidă și urmărirea bilanțului de o-nitro-benzaldehidă.

În vederea stabilirii raportului optim de condensare între mioinozitol și o-nitro-benzaldehidă s-au efectuat condensări variind cantitatea de o-nitro-benzaldehidă introdusă în reacție. Determinînd prin intermediul 2 : 4-dinitro-fenil-hidrazinei cantitatea de o-nitro-benzaldehidă ce nu participă la reacție, s-a urmărit tot odată și verificarea ipotezei formării exclusive a triacetatului ca rezultat al acetalizării.

În toate cazurile luate în discuție prelucrarea probelor s-a efectuat conform indicațiilor date la sinteza 1 : 2-3 : 4-5 : 6-tri-O-(o-nitro-benziliden)-mioinozitolului (II), iar dozarea o-nitro-benzaldehidei ca în cazul anterior, cînd s-a studiat acetalizarea în funcție de timp.

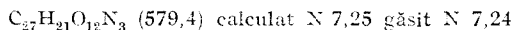
S-a ținut cont ca și în cazul precedent (pe baza probei „marilor”), de pierderile de o-nitro-benzaldehidă datorite acțiunii pentoxidului de fosfor. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 3.

Probă	Inozitol	P ₂ O ₅	o-Nitro-benzaldehidă			Randament		Intrat în reacție
			grame	raport	exces	grame	%	
1	2	2	2	1 : 1,2	—	0,4	6,2	0,306
2	2	3,5	3,5	1 : 2,2	—	1,18	18,3	0,923
3	2	5,5	5,5	1 : 3,29	93%	2,12	33	1,659
4	0,5	2	2	1 : 4,77	59%	0,44	28,7	0,344
5	0,5	3	3	1 : 7,15	138%	0,18	12,1	0,141

Studiind datele de mai sus, se trage concluzia că randamentul maxim se obține folosind o cantitate de o-nitro-benzaldehidă care să reprezinte un exces de aproximativ 16% calculat față de cantitatea necesară obținerii tri-acetalului. Din studiul bilanțului de o-nitrobenzaldehydă se observă că, indiferent de cantitatea de o-nitro-benzaldehidă introdusă în reacție, se obține totdeauna numai tri-acetal cu randamente mai mici sau mai mari. Într-adevăr, cantitatea de o-nitro-benzaldehidă care nu participă la formarea tri-acetalului poate fi regăsită în marea ei majoritate în bilanț.

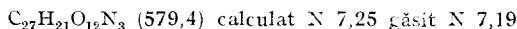
1 : 2-3 : 4-5 : 6-tri-O-(m-nitro-benziliden)-mioinozitolul (III).

Se mojarază 1 g mioinozitol cu 3 g m-nitrobenzaldehydă și 4 g pentoxid de fosfor, se introduce amestecul într-un flacon Erlenmeyer și se încălzește cu ajutorul unei etuve 6 ore la 60° și 16 ore la 80°. Se adaugă apă, se spală precipitatul de 3 ori în cite 200 ml apă prin decantare, apoi se tratează cu alcool la cald pentru îndepărtarea m-nitro-benzaldehidei și final reziduul rămas se solvă în acetonă. Se decolorează cu puțin cărbune animal și după filtrare se precipită cu apă adăugîndu-se și puțină soluție saturată de clorură de sodiu. Produsul astfel obținut se purifică prin solvire în acetonă, decolorare cu cărbune activ și precipitare cu apă. Substanța rezultată se prezintă sub forma unei pulberi albe, cu p.t. = 140–145°.



1 : 2-3 : 4-5 : 6-tri-O-(p-nitro-benziliden)-mioinozitolul (IV)

Un amestec de 1 g mioinozitol, 3 g p-nitrobenzaldehydă și 4 g pentoxid de fosfor, mojarate bine, se introduc într-un flacon Erlenmeyer și se încălzesc în etuvă 12 ore la 60° și 4 ore la 100°. Se spală prin decantare cu 3 × 200 ml apă, apoi cu 3 × 100 ml alcool și final se fierbe cu 3 × 50 ml benzină. Reziduul se solvă în acetonă, se decolorează cu cărbune activ și se precipită cu apă adăugînd și soluție saturată de clorură de sodiu. Substanța se purifică prin solvire în acetonă, prin tratare cu cărbune activ și precipitare cu alcool apos 50%. Se obține o substanță albă pulverulentă, cu p.t. = 180–182°, cu prealabilă contracție.



Tabelul 3

Nereacționat				Total o-N.B.	Lipsă bilanț	
Dozarea I	Dozarea II	Dozarea III	Degradare P ₂ O ₅		grame	%
0,428	0,542	0,096	0,28	1,652	0,348	17,4
0,581	1,040	—	0,49	3,034	0,466	13,3
1,053	1,157	0,278	0,77	4,917	0,583	10,6
0,390	0,541	0,082	0,28	1,637	0,363	18,1
0,534	1,432	—	0,42	2,557	0,443	14,8

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, S. Mager, Studii cercet. chimie (Cluj) **XIII**, Nr. 1, 69 (1962).
2. J. Boesecken, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **45**, 489 (1926).
3. F. Karrer, Helv. Ch. Acta **9**, 116 (1926).
4. F. Micheel, H. Ruhkopf, F. Suckfull, Ber. **68**, 1523 (1935).
5. G. Dangschat, Naturwiss. **30**, 146, 1942.
6. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2931 (1948).
7. S. I. Angyal, C. G. MacDonald, J. Chem. Soc. **1952**, 686.
8. V. M. Micovic, A. Stojilkovic, Tetrahedron **4**, 186 (1958).
9. E. I. Salmi, Ber. **71**, 1803 (1938).
10. S. I. Angyal, M. E. Tate, S. D. Gerö, J. Chem. Soc. **1961**, 4116.
11. S. I. Angyal, R. M. Hoskinson, J. Chem. Soc. **1962**, 29851.
12. E. Fischer, G. Giebe, Ber. **30**, 3058 (1897).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ o-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН-АЦЕТАЛЕЙ (XX)

Три-О-(o-нитробензилиден)-миоинозитол (II)

(Резюме)

В предыдущей работе (I) получилось конденсацией миоинозитола с o-нитробензальдегидом, в присутствии пятиокси фосфора, 1:2 — 3:4 — 5:6-три-О-(o-нитробензилиден)-миоинозитол (55).

В настоящей работе устанавливаются наилучшие условия конденсации изменением количества o-нитробензальдегида, введенного в синтез, и времени реакции. Проведя баланс o-нитробензальдегида, вступающего в реакцию, и неореагирующей части её определенном с 2,4-динитрофенилгидразином (в виде гидразона) делается вывод, что единственным продуктом конденсации является триацеталь миоинозитола, т.е., что не получаются моно- и диацетали. Одновременно, делается заключение, что между скоростью ацетализации соседних гидроксильных группировок в положении cis и между теми, находящимися в положении транс e,e, нет значительной разницы.

Конденсация m- и p-нитробензальдегида с миоинозитолом в присутствии пятиокси фосфора также приводит к получению триацеталей (III, IV).

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS
DES O-NITRO-BENZYLIDÈNE-ACÉTALS (XX)

Tri-O-(o-nitro-benzylidène)-mioinositol. (2^e note)

(R é s u m é)

Dans une étude antérieure [1] on obtenait par condensation du mioinositol avec l'o-nitro-benzaldéhyde en présence du pentoxyde de phosphore, le 1 : 2-3 : 4-5 : 6-tri-O-(o-nitro-benzylidène)-mioinositol (II). Dans la présente étude on établit les conditions optima de condensation par variation de la quantité de o-nitro-benzaldéhyde introduite dans la synthèse et par variation du temps de réaction. En effectuant le bilan du o-nitro-benzaldéhyde entré en réaction et de la portion non-réactionnée, par son dosage avec 2.4-dinitro-phényl-hydrazine (sous forme d'hydrazone), on arrive à la conclusion que le seul produit de condensation est le triacétal de mioinositol et que, par conséquent, on n'obtient pas de mono- ni de di-acétals. On conclut en même temps qu'entre les vitesses d'acétalisation des groupements hydroxyliques voisins des positions cis et des groupements situés en trans e, e il n'existe pas de différences appréciables.

La condensation du m- et p-nitro-benzaldéhyde par le mioinositol en présence de pentoxyde de phosphore fait obtenir aussi des triacétals (III, IV).

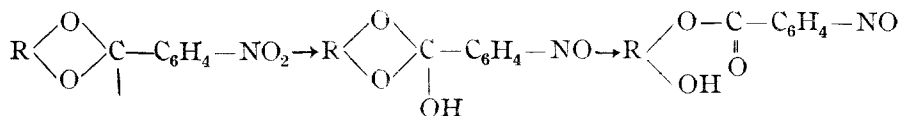
REAȚII FOTOCHIMICE ÎN SERIA DERIVAȚILOR O-NITRO- BENZILIDEN ACETALILOR (XXI)*

o-Nitrobenziliden acetalul hiodesoxicolatului de metil

de

Acad. I. TĂNĂSESCU, ILEANA GANEA și RUXANDRA ȚĂRANU

Reacția de transformare fotochimică a o-nitrobenziliden acetalilor [1, 2]



care aplicată în cazul unor polioli permite trecerea de diastereoizomeri în alții [3], a fost efectuată și în cazul unui diol sterolic [4].

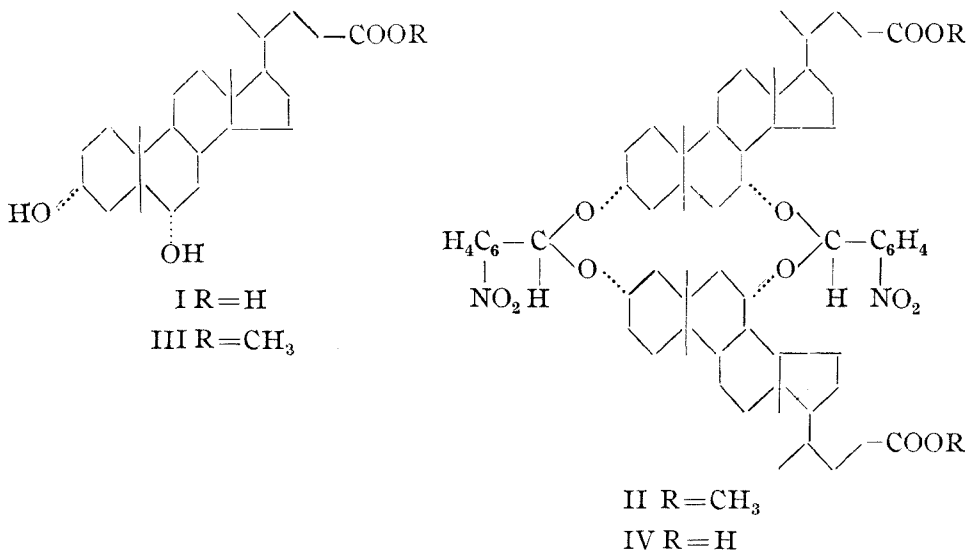
În lucrarea de față, urmărindu-se o diferențiere a reactivității celor două grupări hidroxilice din molecula acidului hiodesoxicolic (I), s-a preparat o-nitrobenziliden acetatul esterului metilic al acestuia (II). Posibilitatea unei reacții selective, fie în reacția de acetalizare, fie în cea de izomerizare fotochimică, ni s-a părut puțin probabilă, cunoscându-se comportarea identică în majoritatea reacțiilor a celor două funcțiuni hidroxilice — ambele ecuatoriale — din molecula acidului hiodesoxicolic (I).

Încercările au fost executate pe acid hiodesoxicolic (I) obținut prin extracție din bila de porc [5], esterificat în diferite condiții, după indicațiile date în literatură [6, 7].

Hiodesoxicolatul de metil (III), condensat cu o-nitrobenzaldehida, în prezență de pentoxid de fosfor, formează acetalul (II), care în urma da-

* Memoriul (XX) : în acest număr.

telor analizei elementare și a determinării ponderii moleculare, are probabil următoarea structură :



Dovada constituției acetalului (II) s-a făcut și prin : a) hidroliză în mediu alcalin, prin care se pune în libertate gruparea carboxilică, cu obținerea acidului (IV), fără să fie atinsă legătura acetalică,

b) hidroliză în cataliză acidă, prin care se obține acid hiodesoxicolic (I) pur, cu punct de topire 197—198°, verificat și prin proba amestecului și

c) tratarea substanței (II) cu trioxid de crom în soluție de acid acetic, reacție în care nu are loc nici o schimbare, dovadă a angajării celor două funcțiuni hidroxilice din molecula inițială a hiodesoxicolatului de metil (III) în produsul de condensare cu o-nitrobenzaldehida.

Deci în această reacție de acetalizare, în condițiile cercetate, esterul hiodesoxicolic (III) își condensează în mod identic ambele grupări hidroxilice.

Prin expunerea la lumina solară a acetalului (II) în soluție cloroformică, acesta suferă o reacție fotochimică, trecând în ester al acidului o-nitrozobenzoic. Această izomerizare fotochimică însă, decurge numai parțial: cea mai parte a produsului de reacție este format din cleiuri și, în parte, din substanță nereacționată (II). Având în vedere și randamentul relativ scăzut în reacția inițială de acetalizare (cca. 30%), s-a renunțat la izolarea și purificarea izomerului fotochimic.

O dovadă însă că sub influența luminii solare are loc o reacție, este hidroliza alcalină efectuată pe produsul insolat. Această hidroliză, care aplicată pe acetalul (II) permite doar obținerea funcției carboxilice libere a acestuia cu formarea acidului (IV), efectuată, în aceleași condiții, pe produsul brut expus la lumina solară, duce — între alți produși cleioși — la acid hiodesoxicolic (I).

Partea experimentală.*O-Nitrobenziliden acetalul hiodesoxicolatului de metil (II).*

Un amestec bine mojarat, format din 2,5 g hiodesoxicolat de metil (III), 1g o-nitrobenzaldehydă și 1g pentoxid de fosfor, se încălzesc într-un vas închis, timp de șapte ore, la 45°. Masa brună cleioasă formată, se macerează cu 20 ml alcool metilic, în care rămâne insolubil și acetalul (II). Se toarnă totul în apă, precipitatul se dizolvă în 20 ml acetonă, iar soluția acetonică filtrată se precipită cu 50 ml alcool metilic. Depune acetalul (II), de culoare alb gălbuie, cu punctul de topire neclar, între 182–192°, după o strângere în jur de 170°; randamentul 1g. După recristalizare din alcool izoamilic nu-și modifică punctul de topire.

$C_{64}H_{90}O_{12}N_2$ (1078,7)	calculat :	C 71,20	H 8,41	N 2,60
	găsit :	C 71,54	H 8,29	N 2,66
		71,80	8,61	2,72

Greutatea moleculară găsită : 1093 (metoda Rast, în camfor).

o-Nitrobenziliden acetalul acidului hiodesoxicolic (IV).

0,3 g o-nitrobenziliden acetal al hiodesoxicolatului de metil (II) se fierb cu reflux pe baia de apă timp de zece ore în 50 ml soluție normală de hidroxid de potasiu metil alcoolic. Se toarnă apoi în circa 500 ml apă; soluția limpede se tratează cu acid clorhidric pînă la reacție acidă. Precipitatul filtrat și uscat, amorf, de culoare brun deschisă, nu se poate purifica prin recristalizare din solvenții uzuali. Prin repetate dizolvări în acetonă, concentrare și uscare în vacuum, depune substanța (IV), care se descompune în jur de 110°.

$C_{62}H_{86}O_{12}N_2$ (1050,7)	calculat :	N 2,67
	găsit :	N 3,05

Obținerea acidului hiodesoxicolic (I) din o-nitrobenziliden acetalul hiodesoxicolatului de metil (II).

0,3 g acetal (II) se fierb cu reflux pe baia de apă, timp de 10 ore, într-o soluție formată din 30 ml alcool metilic și 6 ml acid clorhidric concentrat. Se toarnă apoi în 300 ml apă. După adăugare de soluție saturată de clorură de sodiu se filtrează acidul hiodesoxicolic (I) depus, care după două recristalizări din ester acetic se topește la 197–198°. În amestec cu acid hiodesoxicolic obținut prin extracție, nu arată nici o depresiune a punctului de topire.

Încercare de oxidare a o-nitrobenziliden-acetalului hiodesoxicolatului de metil (II).

Unei soluții de 0,3 g o-nitrobenziliden acetal al hiodesoxicolatului de metil (III) în 6 ml acid acetic glacial, i se adaugă în porțiuni mici, răcind, o soluție formată din 0,3 g trioxid de crom, 1 ml apă și 9 ml acid acetic glacial. Se lasă la temperatura camerei timp de câteva ore și se toarnă apoi în apă. După filtrare, se purifică o-nitrobenziliden acetalul hiodesoxicolatului de metil (II), care nu a suferit nici o schimbare în această încercare de oxidare.

Izomerizarea fotochimică a o-nitrobenziliden acetalului hiodesoxicolatului de metil (II).

2 g acetal (II) dizolvate în 100 ml cloroform, se expun la lumina solară timp de 12 ore. Soluția la început galben deschisă, la sfârșitul insolării devine brună. După evaporarea solventului la temperatura camerei, depune un clei brun, care recristalizat din alcool izoamilic permite izolarea a 0,5 g acetal inițial (II), nereacționat. Soluția de alcool izoamilic se duce la sec în vacuum. Cleiul de culoare brună, depus, se fierbe cu reflux pe baia de apă timp de 10 ore în 50 ml soluție normală de hidroxid de potasiu metil alcoolic. Se toarnă apoi în 500 ml apă, se tratează pînă la reacție acidă cu acid clorhidric, se filtrează și se usucă. După două recristalizări din ester acetic se obține acidul hiodesoxicolic (I), cu p.t. 197–198°. În amestec cu acid hiodesoxicolic obținut prin extracție, nu arată nici o depresiune a punctului de topire.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, Bul. Soc. Științe (Cluj), **2**, 111 (1924).
2. I. Tănăsescu, M. Ionescu, Bull. Soc. Chim. France [5], **7**, 77 (1940).
3. I. Tănăsescu, C. Costache, Buletin științ., Seria mat., fizică, chimie, **2**, 799, (1950); Revue de Chimie, **1**, 61 (1956).
4. I. Tănăsescu, F. Hodoșan, I. Jude, Studii și cercetări de chimie (Cluj), **2**, 309 (1960).
5. H. Wieland, E. Dane, G. Martius, W. Gumlich, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 18 (1933).
6. F. Cortese, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2532 (1937).
7. L. Vargha, M. Rados, M. Kraut, Acta chim. Acad. sci. Hung. **8**, 303 (1956).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ О-НИТРОБЕН-
ЗИЛИДЕНАЦЕТАЛЕЙ (XXI)

o-Нитробензилиденацеталь метилового гидодезоксихолата

(Резюме)

Конденсацией метилового гидодезоксихолата (III) с *o*-нитробензальдегидом в присутствии пятиокси фосфора получается его *o*-нитробензилиденацеталь (II). Строение ацетала (II) доказалось гидролизом в щелочной среде с получением *o*-нитробензилиденацетала гидодезоксихоловой кислоты (IV), гидролизом в кислотной среде с получением гидодезоксихоловой кислоты (I) и окислением с триоксидом хрома в уксусной кислоте, когда не имеет место никакое изменение.

При освещении протекает фотохимическая реакция, при которой ацеталь (II) переходит в эфир *o*-нитробензойной кислоты. Образование этого эфира, которого не смогли выделить, было выявлено щелочным гидролизом и образованием таким путём гидодезоксихоловой кислоты (I).

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS
DES O-NITRO-BENZYLIDÈNE ACÉTALS (XXI)

L'o-Nitrobenzylidène acétal d'hyodésoxycholate de méthyle

(Résumé)

Par condensation de l'hyodésoxycholate de méthyle (III) avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde en présence de pentoxyde de phosphore, on obtient l'*o*-nitrobenzylidène acétal de celui-ci (II). La preuve de la constitution de l'acétal (II) a été fournie par hydrolyse en milieu alcalin, avec obtention du *o*-nitrobenzylidène acétal de l'acide hyodésoxycholique (IV), et par hydrolyse en milieu acide, avec formation d'acide hyodésoxycholique (I); par l'oxydation au trioxyde de chrome dans l'acide acétique, celui-ci ne subit aucun changement.

L'exposition à la lumière solaire détermine une réaction photochimique, l'acétal (II) passant à l'ester de l'acide *o*-nitrosobenzoïque. La formation de cet ester, qui n'a pas pu être séparé du milieu de réaction, a été mise en évidence à la suite d'une hydrolyse alcaline, avec formation d'acide hyodésoxycholique (I).

CONTRIBUȚIUNI LA ANCOLAREA URZELILOR DIN FIRE DE VISCOZĂ CU FĂINĂ DE CASTANE SĂLBATICE

de
GHEORGHE WEISS și ADELA FODOR

Problema folosirii făinii de castane sălbatice, în industria textilă, în locul amidonului din cartofi sau din cereale a fost pusă încă de mult, atât de cercetătorii sovietici, cât și de cercetătorii din țara noastră. După cum reiese din acest articol [1], în urma unor experiențe la diferite întreprinderi din țară, ca: „7 Noiembrie” București, „Întreprinderile pentru Ind. Bumbacului” București și „Răscoala din 1907” din București, Ministerul Ind. Ușoare a acceptat ca inovație folosirea făinii de castane sălbatice în ind. textilă, fixînd ca prim an de aplicare industrială, anul 1955.

Totuși pînă în prezent, nu avem cunoștință de aplicarea industrială a făinii de castane sălbatice în industria textilă.

În cadrul lucrărilor noastre de valorificare a fructelor castanelor sălbatice în industria de pielărie [2] și în industria medicamentoasă [3], precum și la obținerea saponinelor ca material spumant în extincatoare cu spumă [4,5] ne-am izbit de cantități mari de „deșeuri” cu înalt conținut amidonos. S-a preconizat folosirea acestui deșeu, rezultat după extragerea saponinelor, la hrana tineretului porcin [6] iar în prezenta lucrare se studiază aplicarea acestuia la ancolajul urzelilor din fire de viscoză, în locul cleiurilor de origine animală.

Fructul uscat de castan sălbatic are următoarea compoziție:

coajă cca. 15%
miez cca. 85%

Conform datelor din literatură, miezul fructelor de castane sălbatice, are următoarea compoziție medie:

Tabelul nr. 1

Compoziția miezului fructelor de castane sălbatice

Umiditate	10—11%
Amidon	36—38%
Saponine	24—28%
Proteine	8—10%
Ulei	6—9%
Celuloză	2—3%
Cenușă	2,8—3%

Castanele culese în orașul Cluj, care au format obiectul cercetărilor noastre, prezintă compoziția medie de mai jos :

Tabelul nr. 2

Compoziția miezului fructelor de castane sălbatice din Cluj

Umiditate	10—12%
Amidon	37—38%
Saponine	26—28%
Proteine	7,9—10%
Ulei	7,4—8,1%
Celuloză	2,8—3%
Cenușă	2,9%

În referatul citat [1] s-a omis semnalarea prezenței saponinelor în fructul castanelor sălbatice. După părerea noastră substanțele amare din castane, denumite și saponine, prezintă un interes deosebit atât din punct de vedere medicamentos [3], cât și industrial [2, 4, 5]. Prin extragerea și valorificarea acestor substanțe, se obține ca deșeu un material mai bogat în amidon decât fructul ca atare, și extrem de ieftin.

Acest deșeu a fost prelucrat de noi la ancolajul urzelilor din fire de viscoză.

Obținerea materiei prime. Fructele de castane, înmaganizate și uscate în mod adecvat (umiditatea 10—12%), au fost măcinate — fără a fi decorticate — obținându-se un gris compus din particule de mărimea 1—3 mm. Acest gris a fost supus extracției saponinelor cu alcool [7]. Din extractul alcoolic se obțin saponinele, iar reziduul din extractoare, după recuperarea prealabilă a alcoolului de îmbibație, formează materia primă a lucrării de față.

Compoziția deșeului de castane sălbatice este dată mai jos :

Tabelul nr. 3

Compoziția deșeului de castane sălbatice rezultat după extragerea saponinelor

Umiditate	10—12%
Amidon	69—72%
Proteine	9—12%
Ulei	3—5%
Celuloză	3—4%
Cenușă	3—4%

Valorile mici obținute pentru conținutul de ulei al deșeului se explică prin faptul că o parte din ulei a trecut în extractul saponinic.

Obținerea soluției de ancolaj. Se ia 0,5—2% făină deșeu calculat după greutatea materialului de ancolat. Se amestecă timp de 5' cu cca. 50 părți apă. Cojile se ridică la suprafața apei și se decantează, apoi amidonul se hidrolizează cu 0,5% hidroxid de sodiu socotit față de cantitatea de amidon. Se fierbe totul 10 minute. Se lasă apoi să se răcească, pînă la 80—90°C și se neutralizează cu acid acetic.

Ancolarea firelor s-a făcut în condițiuni obișnuite.
Datele experimentale sunt trecute în tabelul nr. 4.

Tabelul nr. 4

Constantele fizice ale sculurilor de fire de viscoză ancolate cu făină de castane deșeu

Nr.	Denumirea materialului de ancolat	Procente de făină deșeu folosită, față de greutatea materialului %	Procente de NaOH folosit, față de cant. făinii de castane	Sarcina de rupere grf/150 den.	Alungire %
1	Sculuri de viscoză 150 den.	0,5	0,5	276	22,10
2	„	1	0,5	268	20,4
3	„	1,5	0,5	274	18,6
4	„	2	0,5	236	15
5	„	—	—	258	21

Probele de dezancolare, albire și vopsire cu coloranți direcți, au dat rezultate satisfăcătoare.

Din cele de mai sus reiese, că deșeul rezultat dela obținerea saponinelor din castane sălbatice, este apt pentru a servi la ancolajul firelor de viscoză în locul cleiurilor animale de diferite proveniențe.

Avînd în vedere că în țara noastră, există anual mari cantități de castane sălbatice dintre cari, o bună parte se putrezește, valorificarea judicioasă a acestor fructe devine imperioasă.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Bergson, I. Lazarovici, „Standardizarea”, VII, nr. 3, 23—25 (1955).
2. G. h. Weiss, L. Előpataki, „Studia Univ. Babeş-Bolyai”, Ser. 1, nr. 2, *Chemia*, 159 (1961).
3. G. h. Weiss, „Studia Univ. Babeş-Bolyai”, Ser. 1, nr. 2, *Chemia*, 173 (1960).
4. G. h. Weiss, „Revista de Chimie”, 4, 208 (1955).
5. G. h. Weiss, „Revista de Chimie”, 8, 487 (1956).
6. V. Hațieganu, O. Popa, G. h. Weiss, F. Man, „Lucrări științifice”, 17, 1 (1961). Inst. Agronomic „Dr. P. Groza” Cluj.
7. G. h. Weiss, „Revista de Chimie”, 8, 126 (1954).

К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОКЛЕЙКИ ОСНОВ ИЗ ВИСКОЗНОЙ ПРЯЖИ МУКОЙ ОБЫКНОВЕННОГО КОНСКОГО КАШТАНА

(Резюме)

Показано, что отбросы, полученные при экстрагировании сапониннов из плода обыкновенного конского каштана, являются материалом, богатым крахмалом (69—72 %) и могут успешно использоваться для проклейки основ из вискозной пряжи вместо животного клея различного происхождения. Наилучшие результаты были

получены используя для проклейки вискозной пряжи смесь, составленную из 0,5 частей каштанового отброса и 50 частей воды, гидролизированных в продолжение 10 минут, при 80—90°C с 0,5% гидроокисью натрия, взятой по отношению к количеству крахмала.

Для 100 частей вискозной пряжи используются 0,5 частей каштанового отброса. В четырех таблицах текста даны результаты этих заключений.

SUR LE COLLAGE DES CHAÎNES DE FILS DE VISCOSE PAR LA FARINE DE MARRONS D'INDE

(R é s u m é)

Les auteurs montrent d'abord que les déchets obtenus à l'extraction des saponines du fruit des marrons d'Inde constituent une matière riche en amidon (69—72%) et qu'ils peuvent être employés avantageusement au collage des chaînes de fils de viscose, à la place des colles animales de diverses provenances. Les meilleurs résultats obtenus l'ont été en employant pour le collage des fils de viscose un mélange formé de 0,5 parties de déchets de marrons dans 50 parties d'eau, hydrolysées durant 10 min. à 80—90°C, avec 0,5% d'hydroxyde de sodium mesuré par rapport à la quantité d'amidon.

Pour 100 parties de fils de viscose on utilise 0,5 parties de déchets de marrons. Les 4 tableaux du texte enregistrent les résultats de ces conclusions.

DESCOMPUNEREA ȘI FORMAREA COMPLEXONAȚILOR PRIN REACȚII DE DUBLĂ SUBSTITUȚIE

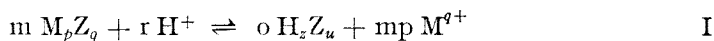
de

CANDIN LITEANU și ION CRIȘAN

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

Într-o notă anterioară [1] s-a discutat despre descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre și s-au arătat formulele generale care permit calcularea unor parametri în funcție de scopul urmărit. Aceste formule s-au aplicat atât la reacții de substituție cationoidă (electrofilă) ca de ex.:

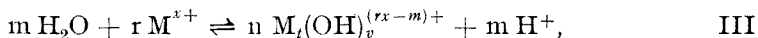
— descompunerea complexonaților sub acțiunea unui acid tare:



— formarea unor complexonați mai stabili din complexonați mai puțin stabili:

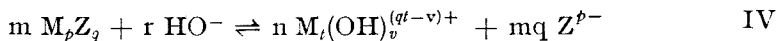


— hidroliza cationilor:



cît și la reacții de substituție anionoidă (nucleofilă), cum sînt:

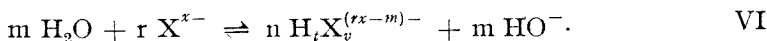
— descompunerea complexonaților sub acțiunea unei baze tari:



— formarea unor complexonați din complecși mai puțin stabili:



— hidroliza anionilor:

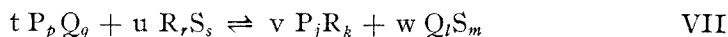


Totodată s-a subliniat faptul că atât hidroliza cationilor proveniți din baze slabe, cît și a anionilor proveniți din acizi slabi este doar un caz particular al reacțiilor de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, după

cum tot cazuri particulare sînt și reacțiile discutate de formare și descompunere a complexonaților, conform echilibrelor (I), (II), (IV) și (V).

În lucrarea de față se prezintă un alt caz general, destul de frecvent și anume cazul reacțiilor de dublă substituție, cu alte cuvinte cazul unor reacții în care reactantul R este participant la un preechilibru și atît substanțele care intră în reacție, cît și cele care rezultă din reacție sînt numai parțial dissociate. În această categorie se încadrează deci toate reacțiile în care două specii chimice își schimbă reciproc constituentii în decursul reacției.

Considerînd reacția generală de dublă substituție :



(unde coeficienții t, p, q, u, r, s, v, j, k, w, l și m au semnificațiile obișnuite), se poate scrie constanta globală de echilibru a acestei reacții :

$$K_T = \frac{[P_j R_k]^v [Q_l S_m]^w}{[P_p Q_q]^t [R_r S_s]^u} \quad (1)$$

Dacă se scriu reacțiile de formare a substanțelor participante la reacția (VII) :



pentru care :

$$K_{P_p Q_q} = \frac{[P_p Q_q]}{[P]^p [Q]^q} \quad (2)$$

$$K_{R_r S_s} = \frac{[R_r S_s]}{[R]^r [S]^s} \quad (3)$$

$$K_{P_j R_k} = \frac{[P_j R_k]}{[P]^j [R]^k} \quad (4)$$

$$K_{Q_l S_m} = \frac{[Q_l S_m]}{[Q]^l [S]^m} \quad (5)$$

din egalitățile (2)–(5) se poate exprima concentrația fiecărui participant al echilibrului (VII), după cum urmează :

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

$$[R_r S_s] = K_{R_r S_s} [R]^r [S]^s \quad (7)$$

$$[P_j R_k] = K_{P_j R_k} [P]^j [R]^k \quad (8)$$

$$[Q_l S_m] = K_{Q_l S_m} [Q]^l [S]^m \quad (9)$$

și înlocuind aceste valori în egalitatea (1), se obține :

$$K_T = \frac{(K_{P_j R_k} [P]^j [R]^k)^v \cdot (K_{Q_l S_m} [Q]^l [S]^m)^w}{(K_{P_p Q_q} [P]^p [Q]^q)^t \cdot (K_{R_r S_s} [R]^r [S]^s)^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (10)$$

deoarece, conform echilibrului (VII) :

$$pt = jv \quad (11)$$

$$qt = lw \quad (12)$$

$$ru = kv \quad (13)$$

$$su = mw. \quad (14)$$

Egalînd expresia (1) cu (10), se obține :

$$\frac{[P_j R_k]^v [Q_l S_m]^w}{[P_p Q_q]^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (15)$$

Notînd cu β gradul de transformare :

$$\beta = \frac{\text{nr. de moli substanță } P_p Q_q \text{ descompusă}}{\text{nr. total de moli substanță } P_p Q_q \text{ inițial}} \quad (16)$$

și

$$[P_p Q_q]_{\text{total}} = c_o, \quad (17)$$

atunci :

$$[P_p Q_q]_{\text{descompusă}} = \beta \cdot c_o \quad (18)$$

$$[P_p Q_q]_{\text{nedescompusă}} = (1 - \beta) \cdot c_o \quad (19)$$

Din echilibrul (VII) mai rezultă :

$$v [P_p Q_q]_{\text{descompusă}} = t [P_j R_k]_{\text{formată}} \quad (20)$$

și

$$w [P_p Q_q]_{\text{descompusă}} = t [Q_l S_m]_{\text{formată}}, \quad (21)$$

de unde :

$$[P_j R_k]_{\text{formată}} = \frac{v}{t} [P_p Q_q]_{\text{descompusă}} = \frac{v}{t} \cdot \beta \cdot c_o \quad (22)$$

și

$$[Q_l S_m]_{\text{formată}} = \frac{w}{t} [P_p Q_q]_{\text{descompusă}} = \frac{w}{t} \cdot \beta \cdot c_o \quad (23)$$

Înlocuind acum valorile corespunzătoare din egalitățile (19), (22) și (23) în (15), se obține :

$$\frac{\left(\frac{v}{t} \beta c_0\right)^v \cdot \left(\frac{w}{t} \beta c_0\right)^w}{[(1-\beta)c_0]^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (24)$$

sau, după efectuarea operațiilor și ordonarea termenilor :

$$\frac{v^v \cdot w^w \cdot c_0^{v+w-t} \cdot \beta^{v+w}}{t^{v+w} \cdot (1-\beta)^t \cdot [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (25)$$

Din egalitatea (25) se poate exprima concentrația de substanță $R_r S_s$ (din care provine reactantul R) necesară pentru obținerea unui anumit grad de transformare β într-un anumit echilibru, în funcție de concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$ și de stabilitatea partenerilor reacției, exprimată prin produșii lor de stabilitate [2] :

$$[R_r S_s] = \sqrt[t]{\frac{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u \cdot v^v \cdot w^w \cdot c_0^{v+w-t} \cdot \beta^{v+w}}{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w \cdot t^{v+w} \cdot (1-\beta)^t}} \quad (26)$$

Egalitatea (25) permite și exprimarea ecuației generale a gradului de transformare, după cum urmează :

$$v^v \cdot w^w \cdot c_0^{v+w-t} \cdot \beta^{v+w} = \frac{t^{v+w} \cdot [R_r S_s]^u \cdot K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \cdot (1-\beta)^t \quad (27)$$

Dacă se notează :

$$v^v \cdot w^w \cdot c_0^{v+w-t} = A \quad (28)$$

și

$$\frac{t^{v+w} \cdot [R_r S_s]^u \cdot K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} = B \quad (29)$$

se poate scrie :

$$A\beta^{v+w} = B(1-\beta)^t \quad (30)$$

și efectuînd ridicarea termenului $(1-\beta)$ la puterea t , se obține :

$$A\beta^{v+w} = B - B \cdot C_t^1 \cdot \beta + B \cdot C_t^2 \cdot \beta^2 - B \cdot C_t^3 \cdot \beta^3 + \dots + (-1)^t \cdot B \cdot C_t^t \cdot \beta^t \quad (31)$$

Ordonînd termenii și trecîndu-i în membrul stîng al ecuației, expresia (31) devine :

$$\begin{aligned} A\beta^{v+w} - (-1)^t \cdot B \cdot C_t^t \cdot \beta^t + \dots + B \cdot C_t^3 \cdot \beta^3 - \\ - B \cdot C_t^2 \cdot \beta^2 + B \cdot C_t^1 \cdot \beta - B = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

Aici s-a notat cu C_t^x ($x = 1, 2, 3, \dots, t$) combinările de t elemente, luate câte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatorie:

$$C_t^x = \frac{t(t-1)(t-2) \dots (t-x+1)}{x!} \quad (33)$$

(unde $x! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot x$, adică x factorial).

Ecuția (32) se poate scrie pentru fiecare reacție de substituție în parte și permite calcularea gradului de transformare β în funcție de cele trei tipuri fundamentale de parametri ai reacțiilor de echilibru (exceptînd viteza de reacție):

— Stabilitatea compușilor chimici participanți și rezultați din reacție, exprimată aici prin produșii lor de stabilitate.

— Concentrația substanțelor reactante, în acest caz exprimată prin concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$ ce urmează a fi descompusă și prin concentrația de echilibru a substanței din care provine reactantul R .

— Stoechiometria reacției de echilibru, exprimată aici prin coeficienții t , u , v și w .

Pentru cel mai simplu caz, cînd $t = u = v = w = 1$, ecuația (32) devine o ecuație de gradul doi obișnuită:

$$A\beta^2 + B\beta - B = 0 \quad (34)$$

a cărei soluție este:

$$\beta = -\frac{B}{2A} + \sqrt{\frac{B^2}{4A^2} + \frac{B}{A}} \quad (35)$$

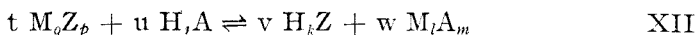
După înlocuirea valorilor coeficienților A și B , se obține:

$$\beta = -\frac{K_{P_j R_k} \cdot K_{Q_l S_m} \cdot [R_l S_s]}{2K_{P_p Q_q} \cdot K_{R_r S_s} \cdot c_0} + \sqrt{\frac{K_{P_j R_k}^2 \cdot K_{Q_l S_m}^2 \cdot [R_l S_s]^2}{4K_{P_p Q_q} \cdot K_{R_r S_s} \cdot c_0^2} + \frac{K_{P_j R_k} \cdot K_{Q_l S_m} \cdot [R_l S_s]}{K_{P_p Q_q} \cdot K_{R_r S_s} \cdot c_0}} \quad (36)$$

Din ecuația (36) se vede că gradul de transformare, pentru această stoechiometrie, este cu atît mai mare cu cît sînt mai stabili compușii chimici rezultați și cu cît sînt mai puțin stabili compușii chimici intrați în reacție pe de o parte, iar pe de altă parte gradul de transformare este cu atît mai mare cu cît este mai mare concentrația substanței din care provine reactantul și cu cît este mai mică concentrația inițială c_0 a substanței ce se decompune.

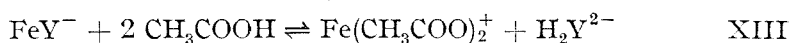
Formulele generale deduse și concluziile care se pot trage pe baza relațiilor de mai sus, se pot aplica evident tuturor reacțiilor de substituție care se petrec după modelul reacției de echilibru (VII). Asemenea exemple sînt :

1. *Descompunerea complexonaților sub acțiunea acizilor slabi.* Complexonații pot da cu unii acizii slabi reacții de tipul :



(unde coeficienții indicați cu litere mici au semnificațiile uzuale și respectă egalitățile (11)–(14); aici $s = j = 1$).

Aplicînd formula generală (26) pentru un astfel de caz concret :



(aici s-a notat cu Y^{4-} anionul acidului etilendiamintetraacetic), se obține :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{\frac{K_{\text{FeY}^-} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+} \cdot K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (37)$$

Folosind expresia (37) pentru calcularea concentrației de acid acetic cînd complexonatul feric este descompus numai în proporție de 1% ($\beta = 10^{-2}$), respectiv de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$), pentru cîteva valori ale lui c_0 , acceptînd următoarele valori ale constantelor : $K_{\text{FeY}^-} = 10^{25,1}$ [3], $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{4,76}$ [4], $K_{\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+} = 10^8$ [5], $K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 10^{16,42}$ [6] și aproximația :

$$\beta \rightarrow 0, \text{ deci } (1 - \beta) \rightarrow 1, \quad (38)$$

s-au obținut datele din tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ pentru o descompunere acidă a FeY^- de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și 0,1% ($\beta = 10^{-3}$), cînd se formează $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$

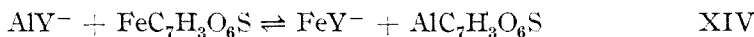
c_0	β	
	10^{-2}	10^{-3}
10^{-1}	$10^{2,6}$	$10^{1,6}$
10^{-2}	$10^{2,1}$	$10^{1,1}$
10^{-3}	$10^{1,6}$	$10^{0,6}$

Din datele tabelului nr. 1 se vede că pentru a se descompune complexonatul feric sub acțiunea acidului acetic în proporție de 1% sau 0,1%, ar fi necesare cantități foarte mari de acid acetic, practic nerealizabile și abia la diluții mari ale complexonațului feric se poate obține o oarecare descompunere (de 0,1%, cînd $c_0 = 10^{-2} - 10^{-3}$). În consecință acidul acetic poate fi folosit ca reactiv auxiliar la titrarea complexometrică a

fierului trivalent, întrucît practic nu descompune complexonatul feric format, justificîndu-se astfel faptul că unii autori folosesc ca reactiv auxiliar acidul acetic glacial sau acidul acetic concentrat.

Considerațiunile expuse la acest punct sînt valabile evident și la cazul descompunerii unui complexonat oarecare M_qZ_p sub acțiunea unui ligand protonat de tipul H,L , și calculul se va face după formulele discutate aici, înlocuind acidul H,A cu ligandul H,L .

2. *Formarea unor complexonați mai stabili din complexonați mai puțin stabili.* De multe ori în practica analitică apar asemenea reacții, mai ales la determinarea unor cationi prin retitrarea excesului de complexon cu soluția unui alt cation, capabil să dea un complexonat mai stabil decît cationul titrat. De ex. la determinarea Al^{3+} prin retitrarea excesului de complexon III cu Fe^{3+} , în prezența unui indicator (acid sulfosalicilic, tiron etc.), imediat după punctul de echivalență poate avea loc următoarea reacție de echilibru :



(aici $C_7H_3O_6S^{3-}$ este anionul acidului sulfosalicilic). Scriind și pentru această reacție expresia generală (26), se obține :

$$[FeC_7H_3O_6S] = \frac{K_{AlY^-} \cdot K_{FeC_7H_3O_6S} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{FeY^-} \cdot K_{AlC_7H_3O_6S} \cdot (1 - \beta)} \quad (39)$$

Admițînd și în acest caz aproximația (38) și acceptînd valorile constantelor de formare ale sulfosalicilaților de aluminiu și fier date de N a n d a și A d i t y a [7] (pentru $pH = 2,4$ și $\mu = 0,02$) :

$K_{FeC_7H_3O_6S} = 10^{4,94}$, $K_{AlC_7H_3O_6S} = 10^{2,76}$ și mai admițînd $K_{AlY^-} = 10^{16,13}$ [8], s-au calculat datele din tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

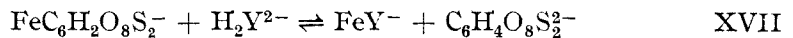
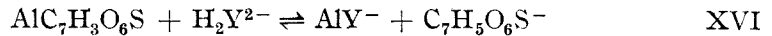
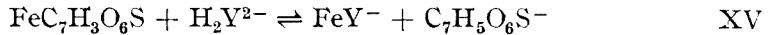
$FeC_7H_3O_6S$ la echilibrul unei descompuneri a AlY^- de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$)

c_0	β	
	10^{-2}	10^{-3}
10^{-1}	$10^{-11,79}$	$10^{-13,79}$
10^{-2}	$10^{-12,79}$	$10^{-14,79}$
10^{-3}	$10^{-13,79}$	$10^{-15,79}$

Cifrele din tabelul nr. 2 arată că la determinarea Al^{3+} prin retitrarea excesului de complexon III cu Fe^{3+} în prezență de acid sulfosalicilic, reacția (XIV) poate avea loc, adică în cazul adăugării unei cantități de acid sulfosalicilic și Fe^{3+} care poate provoca o descompunere de 0,1%, respectiv 1%, în soluție ar rămîne cantități extrem de mici de sulfosalicilat feric (la echilibru), de ordinul $10^{-13} - 10^{-16}$. Ca atare, la retitrarea

excesului de complexon III cu Fe^{3+} în prezență de acid sulfosalicilic trebuie să se adauge numai 1—2 picături de soluție de Fe^{3+} în exces și să se lucreze de preferință la temperatura camerei, când reacția (XIV) este înceată, așa cum au arătat experiențele noastre de pînă în prezent.

3. *Formarea unor complexonați din complexon și alți complecși.* În toate cazurile de determinare a cationilor prin titrarea lor directă cu complexon, în prezența unui indicator potrivit, apar reacții de acest tip, cum sînt următoarele reacții frecvente :



(aici $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^{3-}$ este anionul acidului sulfosalicilic, iar $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{S}_2^{2-}$ este anionul acidului pirocatehin-3,5-disulfonic). Aceste reacții au loc totdeauna la sfîrșitul titrării, imediat înaintea punctului de echivalență și deci calculul exact al condițiilor concrete de lucru are o importanță deosebită.

Aplicînd și în acest caz egalitatea (26), de ex. pentru reacția (XV), se obține :

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{K_{\text{FeC}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S}} \cdot K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{FeY}^-} \cdot K_{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-} \cdot (1 - \beta)} \quad (40)$$

Pentru reacțiile (XVI) și (XVII) se obțin formule similare.

Efectuînd calculele necesare și admițînd aproximația :

$$\beta \rightarrow 1, \text{ deci } \beta^2 \rightarrow 1 \quad (41)$$

adică admițînd un grad de transformare practic total, considerînd valorile constantele de stabilitate date mai sus și $K_{\text{FeC}_6\text{H}_2\text{O}_8\text{S}_2^-} = 10^{20,7}$ [9], $K_{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-} = 10^{2,67}$ [10, 11], $K_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{S}_2^{2-}} = 10^{7,66}$ [9], s-au obținut valorile trecute în tabelul nr. 3.

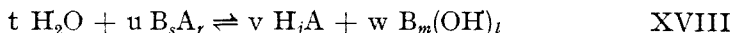
Tabelul nr. 3

$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ la echilibru pentru o descompunere practic totală a sulfosalicilaților de fier și aluminii și a pirocatehin-3,5-disulfonatului de fier, ($\beta' = 99\%$, $\beta = 0,99$, respectiv $\beta' = 99,9\%$ sau $\beta = 0,999$)

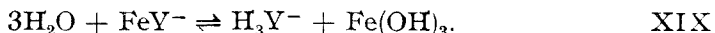
MI	$\text{FeC}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S}$		$\text{AlC}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{S}$		$\text{FeC}_6\text{H}_2\text{O}_8\text{S}_2$	
	99%	99,9%	99%	99,9%	99%	99,9%
10^{-5}	$10^{-9,41}$	$10^{-8,41}$	$10^{-7,62}$	$10^{-1,62}$	$10^{1,36}$	$10^{2,36}$
10^{-6}	$10^{-10,41}$	$10^{-9,41}$	$10^{-8,62}$	$10^{-2,62}$	$10^{0,36}$	$10^{1,36}$
10^{-7}	$10^{-11,41}$	$10^{-10,41}$	$10^{-9,62}$	$10^{-3,62}$	$10^{-0,64}$	$10^{0,36}$
10^{-8}	$10^{-12,41}$	$10^{-11,41}$	$10^{-10,62}$	$10^{-4,62}$	$10^{-1,64}$	$10^{-0,64}$
10^{-9}	$10^{-13,41}$	$10^{-12,41}$	$10^{-11,62}$	$10^{-5,62}$	$10^{-2,64}$	$10^{-1,64}$
10^{-10}	$10^{-14,41}$	$10^{-13,41}$	$10^{-12,62}$	$10^{-6,62}$	$10^{-3,64}$	$10^{-2,64}$

Datele din tabelul nr. 3 permit alegerea corectă a cantităţii de indicator (acid sulfosalicilic, tiron etc.), astfel încît, în funcţie de condiţiile concrete de lucru, la un adaos mic (1—3 picături) de soluţie de complexon III în exces, virajul să fie net.

4. *Hidroliza (solvoliza) dublă*. Considerînd că hidroliza dublă, de ex. a sărurilor parţial disociate, provenite din acizi slabi şi baze slabe, are loc după reacţia :



se poate scrie şi în acest caz expresia generală (26), putîndu-se calcula şi în acest caz condiţiile concrete ale unei reacţii de acest tip. Astfel de reacţii sînt de ex. reacţiile de hidroliză ale complexonaţilor metalici (AlY^- , FeY^- , CrY^- etc.) :



Acest caz particular va fi însă discutat într-o notă următoare.

Formulele generale ale unei reacţii de dublă substituţie discutate în această lucrare se aplică evident şi altor cazuri decît cele arătate, ca atare ele pot fi folosite cu succes şi în alte domenii ale chimiei analiti ce şi ale chimiei în general.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crişan, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chimia*, fasc. 2, 113 (1963)
2. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry Part I*, vol. 1., Section B, Chapter 14, „Complexation Reactions” (by A. Ringbom), The Interscience Encyclopedia, Inc. New York, 1959.
3. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. chim. Acta*, **37**, 97 (1954).
4. I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, „*Obiomnii analiz*”, tom I, Gosudarstvennoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo himiceskoi literaturi, Moscova-Leningrad, 1950, pagina 313.
5. N. P. Komar, *Osnovi kachestvennovo himiceskovo analiza. I. Ionie ravnovesiia*, Izdatelstvo Harkovskovo Universiteta, Harkov, 1955, pagina 386.
6. R. Pribil, *Complexonii în chimia analitică*, Editura tehnică, Bucureşti, 1961 (trad. din l. cehă), pagina 61.
7. R. K. Nanda, S. Aditya, *J. Indian Chem. Soc.* **34**, 577 (1957); C. **1960**, 2122.
8. G. Schwarzenbach, A. Willi, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 528 (1951).
9. A. Agren, *Acta Chem. Scand.* **8**, 286 (1954).
10. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, *Stability Constants* The Chemical Society London, Org. Lig. 1957, pagina 56.

РАЗЛОЖЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ РЕАКЦИЯМИ ДВОЙНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

(Резюме)

В работе рассматривается разложение и образование комплексонатов реакциями двойного разложения (не имея в виду участия реактивов в сольватационных равновесиях).

Показаны общие формулы реакции этого типа, способ вычисления и формула для вычисления концентрации вещества от которого происходит реактив, а также

общее уравнение степени превращения. В выражении этих общих формул вступают три основных типа параметров реакций замещения (исключая скорость реакции): стойкость химических соединений, реагирующих и полученных из реакции, концентрация реактивов и стехиометрия реакции.

Рассмотренные общие формулы применились в некоторых частных случаях, как например, в разложении комплексонов действием слабых кислот, в образовании более стойких комплексонов из менее стойких, в образовании комплексонов из комплексона и других комплексов и т. д. Показано, что двойной гидролиз (солволиз) также является частным случаем реакций двойного замещения (напр. гидролиз металлических комплексонов).

Так как общий случай, обсужденный в работе, свойствен химическим реакциям в которых два химических вида взаимно меняют свои компоненты, начальные и конечные вещества частично диссоциированы. Следовательно, реактив R происходит от предравновесия и показанные общие формулы могут успешно применяться и в других случаях, кроме приведенных, а именно, они могут использоваться и в других областях аналитической химии и в химии, вообще.

Во всех рассмотренных случаях не имелась в виду скорость реакций.

DÉCOMPOSITION ET FORMATION DE COMPLEXONATES PAR RÉACTIONS DE DOUBLE SUBSTITUTION

(Résumé)

Dans l'examen de ces processus il est fait abstraction de la participation des corps en réaction aux équilibres de solvation.

Les auteurs donnent les formules générales d'une réaction de ce type, le mode de calcul et la formule pour calculer la concentration de la substance d'où provient le corps en réaction, ainsi que l'équation générale du degré de transformation. Dans l'expression de ces formules générales interviennent les trois types fondamentaux de paramètres de réaction de substitution (exception faite de la vitesse de réaction): stabilité des composés chimiques en réaction et résultant de la réaction, concentration de ces composés, stoechiométrie de la réaction.

Les formules générales discutées ont été appliquées à quelques cas particuliers comme: la décomposition des complexonates sous l'action des acides faibles, la formation de complexonates plus stables à partir de complexonates moins stables, la formation de complexonates avec du complexon et d'autres complexes etc. On montre que l'hydrolyse (solvolyse) double est elle-même un cas particulier des réactions de double substitution (ex. l'hydrolyse des complexonates métalliques).

Comme le cas général discuté dans le travail est celui de réactions chimiques où deux espèces chimiques échangent entre elles leurs constituants, les substances initiales et finales étant toutes partiellement dissociées, donc le réactant R provenant d'un pré-équilibre, les formules générales indiquées peuvent aussi s'appliquer avec succès à d'autres cas qu'à ceux qu'on a exposés; par suite, elles peuvent aussi être employées dans d'autres domaines de la chimie analytique et de la chimie en général.

Dans tous les cas discutés, il a été fait abstraction de la vitesse des réactions.

DESCOMPUNEREA ȘI FORMAREA COMPLEXONAȚILOR PRIN REACȚII DE SUBSTITUȚIE CU REACTANT PARTICIPANT LA UN PREECHILIBRU

de

CANDIN LITEANU și ION CRIȘAN

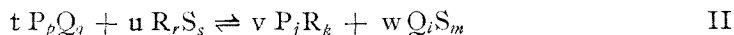
Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie din 14 martie 1963

În două note anterioare s-a discutat descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre [1] și prin reacții de dublă substituție [2] (în ambele cazuri făcându-se abstracție de reacțiile de hidratare, respectiv solvatare), arătându-se formulele generale care permit calcularea unor parametri, în funcție de scopul urmărit.

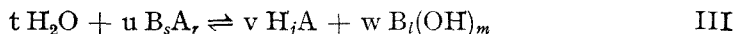
Astfel, dintre reacțiile de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, care au loc după schema generală :



s-au discutat câteva exemple de substituție cationoidă (electrofilă), cum sînt : descompunerea complexonaților sub acțiunea unui acid tare, formarea unor complexonați din alți complexonați, hidroliza cationilor, precum și unele reacții de substituție anionoidă (nucleofilă), ca de exemplu : descompunerea complexonaților sub acțiunea unei baze tari, formarea unor complexonați din alți complecși, hidroliza anionilor, iar dintre reacțiile de dublă substituție care au loc după reacția generală de echilibru :



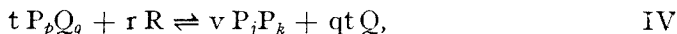
s-au discutat câteva cazuri tipice : descompunerea complexonaților sub acțiunea acizilor slabi, formarea unor complexonați mai stabili din complexonați mai puțin stabili, formarea unor complexonați din complexon și complecși mai puțin stabili și s-a arătat că din această categorie face parte și hidroliza dublă :



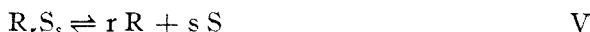
(ca de ex. hidroliza complexonaților metalici MZ).

În nota de față se prezintă un caz general destul de des întâlnit în chimia analitică și anume cazul reacțiilor de substituție cu reactant R participant la un echilibru extern reacției discutate.

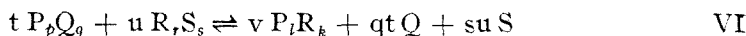
Dacă se consideră reacția generală de transformare:



ținînd cont de faptul că reactantul R provine dintr-un alt echilibru:



și admișînd că speciile chimice Q și S nu reacționează între ele, se poate scrie reacția echilibrului general de substituție cu reactant participant la un preechilibru:



pentru care se poate scrie:

$$K_T = \frac{[P_j R_k]^v [Q]^{qt} [S]^{su}}{[P_p Q_q]^t [R, S_s]^u}. \quad (1)$$

Din reacția (VI) se vede că în cazul unei reacții între speciile chimice Q și S se regăsește tipul obișnuit al reacțiilor de dublă substituție, conform echilibrului (II).

În discutarea acestui echilibru se face abstracție de vitezele de reacție, respectiv se consideră că reacțiile implicate în echilibrul (VI) au loc instantaneu.

Scriînd reacțiile de formare a substanțelor participante la reacția (VI):



și ținînd cont și de reacția (V), se pot exprima constantele de stabilitate ale tuturor speciilor chimice participante la echilibrul general (VI):

$$P_{P_p Q_q} = \frac{[P_p Q_q]}{[P]^p [Q]^q} \quad (2)$$

$$K_{P_j R_k} = \frac{[P_j R_k]}{[P]^j [R]^k} \quad (3)$$

$$K_{R, S_s} = \frac{[R, S_s]}{[R]^r [S]^s} \quad (4)$$

Din egalitățile (2), (3) și (4) se pot exprima concentrațiile de echilibru ale partenerilor principali ai reacției (VI):

$$[P_p Q_q] = K_{P_p Q_q} [P]^p [Q]^q \quad (5)$$

$$[P_j R_k] = K_{P_j R_k} [P]^j [R]^k \quad (6)$$

$$[R, S_s] = K_{R, S_s} [R]^r [S]^s \quad (7)$$

Înlocuind aceste valori în egalitatea (1), se obține :

$$K_T = \frac{K_{P_j R_k}^v [P]^{jv} [R]^{kv} [Q]^{qt} [S]^{su}}{K_{P_p Q_q}^t [P]^{pt} [Q]^{qt} K_{R_r S_s}^u [R]^{ru} [S]^{su}} = \frac{K_{P_j R_k}^n}{K_{P_p Q_q}^m \cdot K_{R_r S_s}^n} \quad (8)$$

întrucît, conform reacției (VI) :

$$pt = jv \quad (9)$$

$$ru = kv \quad (10)$$

Egalînd expresia (8) cu (1), rezultă :

$$K_T = \frac{[P_j R_k]^v [Q]^{qt} [S]^{su}}{[P_p Q_q]^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (11)$$

Dacă se notează cu β gradul de transformare :

$$\beta = \frac{\text{număr de moli substanță } P_p Q_q \text{ descompusă}}{\text{număr total de moli substanță } P_p Q_q \text{ inițial}} \quad (12)$$

și

$$[P_p Q_q]_{total} = c_0 \quad (13)$$

atunci :

$$[P_p Q_q]_{descompusă} = \beta c_0 \quad (14)$$

$$[P_p Q_q]_{nedescompusă} = (1 - \beta) c_0 \quad (15)$$

Din reacția (VI) mai rezultă :

$$v [P_p Q_q]_{descompusă} = t [P_j R_k]_{formată} \quad (16)$$

și

$$q [P_p Q_q]_{descompusă} = [Q]_{rezultat} \quad (17)$$

iar

$$t [R_r S_s]_{reacționat} = u [P_p Q_q]_{descompusă} \quad (18)$$

și

$$[S]_{rezultat} = s [R_r S_s]_{reacționat} \quad (19)$$

Din egalitățile (13)–(19) se poate scrie :

$$[P_j R_k]_{format} = \frac{v}{t} \beta c_0 \quad (20)$$

$$[Q]_{rezultat} = q \beta c_0 \quad (21)$$

$$[S]_{rezultat} = \frac{su}{t} \beta c_0 \quad (22)$$

Înlocuind valorile corespunzătoare din egalitățile (20), (21) și (22) în (11), se obține :

$$\frac{\left(\frac{v}{t} \beta c_0\right)^v (q \beta c_0)^{qt} \left(\frac{su}{t} \beta c_0\right)^{su}}{[(1-\beta)c_0]^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (23)$$

sau :

$$\frac{q^{qt} \cdot s^{su} \cdot u^{su} \cdot v^v \cdot \beta^{qt+su+v} \cdot c_0^{qt+su+v-t}}{t^{su+v} (1-\beta)^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (24)$$

Din egalitatea (24) se poate exprima concentrația de substanță $R_r S_s$, din care provine reactantul, necesară obținerii unui anumit echilibru, în funcție de concentrația inițială a substanței $P_p Q_q$, stabilitatea partenerilor reacției și stoechiometria reacției :

$$[R_r S_s] = \sqrt[u]{\frac{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u \cdot q^{qt} \cdot s^{su} \cdot u^{su} \cdot v^v \cdot \beta^{qt+su+v} \cdot c_0^{qt+su+v-t}}{K_{P_j R_k}^v \cdot t^{su+v} \cdot (1-\beta)^t}} \quad (25)$$

Expresia (24) permite și calcularea ecuației generale a gradului de transformare pentru echilibrul (VI), după cum urmează :

$$q^{qt} \cdot s^{su} \cdot u^{su} \cdot v^v \cdot c_0^{qt+su+v-t} \cdot \beta^{qt+su+v} = \frac{t^{su+v} [R_r S_s]^u K_{P_j R_k}^v}{K_{P_p Q_q}^t K_{R_r S_s}^u} (1-\beta)^t \quad (26)$$

Notînd :

$$q^{qt} \cdot s^{su} \cdot u^{su} \cdot v^v \cdot c_0^{qt+su+v-t} = A \quad (27)$$

și

$$\frac{t^{su+v} [R_r S_s]^u K_{P_j R_k}^v}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} = B, \quad (28)$$

ecuația (26) se mai poate scrie :

$$A \beta^{qt+su+v} = B(1-\beta)^t \quad (29)$$

Efectuînd ridicarea termenului $(1-\beta)$ la puterea t , se obține :

$$A \beta^{qt+su+v} = B - B \cdot C_t^1 \cdot \beta + B \cdot C_t^2 \cdot \beta^2 - B \cdot C_t^3 \cdot \beta^3 + \dots + \\ + (-1)^t \cdot B \cdot C_t^t \cdot \beta^t \quad (30)$$

Ordonînd termenii și trecîndu-i în membrul stîng al ecuației, expresia (30) devine :

$$A\beta^{q+t+su+v} - (-1)^t \cdot B \cdot C_t^t \cdot \beta^t + \dots + B \cdot C_t^3 \cdot \beta^3 - B \cdot C_t^2 \cdot \beta^2 + \\ + B \cdot C_t^1 \cdot \beta - B = 0 \quad (31)$$

În egalitatea (30) și (31) s-a notat cu C_t^x ($x = 1, 2, 3, \dots, t$) combinațiile de t elemente luate cîte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatorie :

$$C_t^x = \frac{t(t-1)(t-2) \dots (t-x+1)}{x!} \quad (32)$$

(unde $x! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot x$, adică x factorial).

Ecuația (32) se poate scrie pentru fiecare reacție de substituție în parte și permite calcularea gradului de transformare β în funcție de cele trei tipuri de parametri fundamentali ai reacțiilor de echilibru (exceptînd viteza de reacție !): stabilitatea speciilor chimice participante la echilibru, concentrația substanțelor reactante și stoechiometria reacției de echilibru. În ce privește stoechiometria reacției de echilibru, se vede clar că în calcule trebuie să se țină cont atît de raportul de combinare, cît și de raportul de reacție, adică de ambele aspecte formale ale stoechiometriei reacției.

Pentru cel mai simplu caz, cînd $q = t = s = u = v = 1$, ecuația (31) devine :

$$A\beta^3 + B\beta - B = 0 \quad (33)$$

adică se obține o ecuație de gradul trei. Înlocuind valorile lui A și B din (26) și (27), se obține :

$$c_0^2 \beta^3 + \frac{[R_r S_s] K_{P_j R_k}}{K_{P_r Q} K_{R_r S}} \beta - \frac{[R_r S_s] K_{P_j R_k}}{K_{P_r Q} K_{R_r S}} = 0. \quad (34)$$

Formulele generale deduse pentru cazul reacțiilor de substituție cu reactant participant la un echilibru extern reacției discutate se pot aplica unui mare număr de cazuri concrete, ca de ex. :

- formarea unor complexonați din complexon și acido-complecși,
 - descompunerea complexonaților sub acțiunea unor baze slabe,
 - descompunerea complexonaților sub acțiunea unor liganzi neutri,
 - formarea unor complecși din acizi slabi și acido-complecși,
 - neutralizarea unui acid slab cu o bază slabă
 - hidroliza sărurilor provenite de la acizii slabi și bazele slabe (acest caz este inversul reacției de neutralizare a unui acid slab cu o bază slabă !).
- Aceste cazuri vor fi discutate amănunțit într-o lucrare fiecare, avînd în vedere importanța lor deosebită în analiza chimică.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crișan, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Chemia, fasc. 2*, 113 (1963).
2. C. Liteanu, I. Crișan, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Chemia, fasc. 1*, 29 (1964).

РАЗЛОЖЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ РЕАКЦИЯМИ ЗАМЕЩЕНИЯ С РЕАКТИВОМ, УЧАСТВУЮЩИМ В ПРЕДРАВНОВЕСИИ

(Резюме)

В работе рассматривается разложение и образование комплексонатов реакциями замещения с реактивом R, участвующим в другом равновесии по отношению к изучаемой реакции, согласно равновесию (VI), т. е. рассматривается случай реакций в которых реактив R присутствует в предравновесии, учитывая, что партнёр реактива R из предравновесия не участвует в изучаемой реакции.

Показаны общие формулы реакции этого типа, формула для вычисления концентрации вещества от которого происходит реактив R, а также общее уравнение степени превращения в этом случае. В выражении этих формул вступают три основных типа параметров реакций замещения (за исключением скорости реакции): стойкость партнёров реакции равновесия, концентрация реактивов и стехиометрия реакции равновесия. В этом случае, в вычислениях следует иметь в виду как отношение соединения, так и отношение реакции, т. е. оба формальных аспекта стехиометрии реакции.

Полученные путём дедукции общие формулы могут применяться во многих конкретных случаях, например, в частичном разложении комплексонатов действием кислот, оснований или лигандов, в образовании кислотных или щелочных комплексонатов, в частичном гидролизе солей, но могут применяться и во всех случаях нейтрализации слабых кислот слабыми основаниями, а также при гидролизе солей слабой кислотой и слабым основанием. Имея всеобщий характер, приведенные формулы могут применяться и в других областях аналитической химии или в химии, вообще.

DÉCOMPOSITION ET FORMATION DES COMPLEXONATES PAR DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AVEC RÉACTANT PARTICIPANT À UN PRÉÉQUILIBRE

(Résumé)

Les auteurs traitent de la décomposition et de la formation des complexonates par des réactions de substitution avec un réactant R participant à un équilibre externe de la réaction discutée, conformément à l'équilibre (VI); autrement dit, on considère le cas de réaction où le réactant R est engagé dans un prééquilibre et l'on admet en même temps que le partenaire du réactant R du prééquilibre ne participe pas à la réaction en question.

On donne les formules générales d'une réaction de ce type, la formule pour calculer la concentration de substance de d'où provient le réactant R, ainsi que l'équation générale du degré de transformation en ce sens. Dans l'expression de ces formules interviennent les trois

types fondamentaux de paramètres des réactions de substitution (à l'exception de la vitesse de réaction) : stabilité des partenaires de la réaction d'équilibre, concentration des réactants et stoechiométrie de la réaction d'équilibre. Dans ce cas, les calculs doivent tenir compte non seulement du rapport de combinaison, mais aussi du rapport de réaction, c'est à dire des deux aspects formels de la stoechiométrie de la réaction.

Les formules générales établies peuvent s'appliquer à beaucoup de cas concrets, comme par ex. : la décomposition partielle des complexonates sous l'action d'acides, de bases ou de liants, la formation de complexonates acides ou basiques, l'hydrolyse partielle de certains sels ; mais on peut les appliquer aussi à tous les cas de neutralisation d'acides faibles par des bases faibles, ainsi qu'à l'hydrolyse des sels provenant d'un acide faible et d'une base faible. Grâce à leur caractère de généralité, les formules communiquées peuvent être appliquées aussi à d'autres domaines de la chimie analytique ou de la chimie en général.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ADSORBȚIEI BIOXIDULUI DE AZOT PE SILICAȚI DE ALUMINIU (I)

Capacitatea de adsorbție a caolinului chinezesc activat

de

GÉZA J. KULCSÁR și IOAN VODNÁR

Studiind metodele de purificare descrise în literatură [1, 2, 3] pentru eliminarea oxizilor de azot din gaze, am ajuns la concluzia că ele nu pot fi aplicate în cazul când gazele conțin ozon, iar una dintre condițiile impuse este menținerea concentrației de ozon după spălarea oxizilor de azot din gaze, deoarece prin metodele indicate ozonul se descompune.

Într-o lucrare a lui S. N. H a n z [4] este arătat că aluminosilicații au capacitatea de a reține oxizii de azot. Încercările noastre efectuate în această direcție [5] au demonstrat că ozonul nu se adsoarbe și nu se descompune pe caolin chinezesc activat.

Avînd în vedere că este încă puțin cunoscută capacitatea de adsorbție a aluminosilicaților — singura substanță care adsoarbe oxizii de azot din amestecuri gazoase fără a avea o acțiune asupra ozonului — în lucrarea de față ne-am propus studierea capacității de adsorbție a unui caolin chinezesc activat față de bioxidul de azot.

Caolinul folosit avea următoarele caracteristici:

1. SiO ₂	45,50%	CaO	0,65%
Al ₂ O ₃	38,94%	Alcalii	1,00%
Fe ₂ O ₃	0,18%	Pierdere la calcinare .	13,87%

2. Conținutul în caolin (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O) peste 98% (6).

3. Suprafața activă 46,5 m²/g, determinată după metoda cinetică a lui G. N i a c [7].

Caolinul brut în studiu a fost activat după metoda dată de B. A. K o p i l e v și colaboratorii [8].

Capacitatea de adsorbție a caolinului activat a fost studiată trecînd prin caolin un curent de aer și bioxid de azot amestecați în diferite proporții. Bioxidul de azot s-a obținut după metoda lui G. M a r t i n [9], barbotînd bioxid de sulf prin acid azotic de 68%.

Conținutul în bioxid de azot al gazelor, înainte și după adsorbție, s-a determinat pe cale iodometrică [10] sau acidimetrică [11].

Experiențele au fost executate în aparatura schițată în fig. 1.

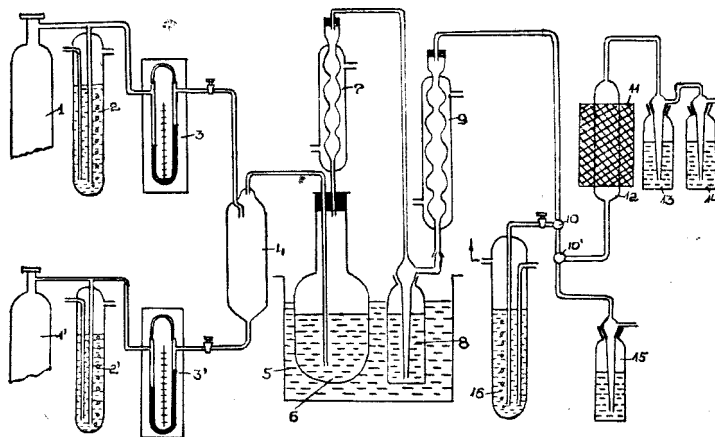


Fig. 1. Aparatul folosit la studiul capacității de adsorbție a caolinului chinezesc, față de bioxidul de azot 1 — butelie cu bioxid de sulf; 1' — butelie cu aer; 2, 2' — siguranță de presiune; 3, 3' — reometru; 4 — vas de amestecare; 5 — termostat la 80°C; 6 — balon cu HNO₃, 68%; 7, 9 — refrigerent; 8 — vas spălător cu HNO₃, 68%; 10, 10' — robinet cu trei căi; 11 — bloc de aluminiu termostatat; 12 — tub cu caolin activat; 13, 14, 15 — vas de adsorbție; 16 — rezistență compensatoare.

Cu ajutorul reometrelor 3, 3' și a siguranțelor de presiune 2, 2' s-a preparat un amestec de aer și bioxid de sulf cu compoziție dorită și constantă, care intrând prin acidul azotic de 68%, aflat în balonul 6, la temperatura de 80°, a dus la formarea bioxidului de azot în sensul reacției:



Spălătorul de gaz 8 cu HNO₃ concentrat și refrigerentele 7 și 8, au asigurat un curent de aer și bioxid de azot lipsit de bioxid de sulf și de picături de acid azotic antrenate. Caolinul activat aflat în tubul 12 a fost ținut la temperatura dorită cu ajutorul blocului de aluminiu 11 încălzit electric și termostatat. Vasul de adsorbție 15, care conținea o soluție de KJ sau H₂O₂, a captat din curentul de gaze bioxidul de azot existent, permițând astfel determinarea concentrației acestui component înaintea trecerii gazelor prin stratul de caolin.

Cantitatea de bioxid de azot adsorbit s-a determinat prin recântărirea tubului 12. În prealabil printr-o serie de determinări am verificat cantitatea de umiditate antrenată de gaze din soluția de HNO₃ 68% și reținută de anhidron (Mg(ClO₄)₂). Aerul a fost trecut timp de 10 minute prin tubul de adsorbție (care într-un volum de 25 cm³ conținea 12,5 g caolin activat)

cu o viteză de 4,864 l/oră. Creșterile greutateii tubului de adsorbție la aceste determinări sînt trecute în tabelul 1. Valoarea medie a creșterii recalculată la un timp de trecere de o oră este 10.98 mg.

Tabelul nr. 1

Cantitatea de umiditate reținută de caolinul activat, la o viteză de 4,864 l/oră aer

Nr. crt.	Timpul trecerii aerului, în minute	Creșterea greutateii caolinului, în mg
1	10	1,45
2	10	1,85
3	10	1,95
4	10	2,00
5	10	1,90

În cadrul acestei lucrări s-a urmărit determinarea gradului de adsorbție a caolinului chinezesc activat în funcție de temperatură, concentrația bioxidului de azot în gaze, viteza volumară, precum și posibilitățile de regenerare.

Datele cuprinse în tabelul 2 și ilustrate în fig. 2, se referă la seria la care viteza volumară ($389 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ oră}$) și concentrația bioxidului de

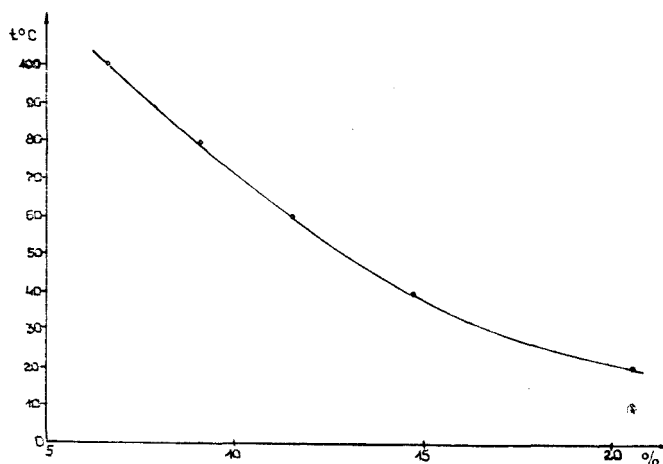


Fig. 2. Gradul de adsorbție în funcție de temperatură.

azot ($4,64\%$) au fost ținute la valori constante, variindu-se temperatura de adsorbție. Durata trecerii gazelor este de 30 minute.

Datele demonstrează că creșterea temperaturii scade gradul de adsorbție de la 20,59, cît este la $20,8^\circ\text{C}$, la 6,68 pentru 100°C .

Tabelul nr. 2

Gradul de adsorbție în funcție de temperatură

Nr. crt.	Temperatura °C	Concentrația inițială a gazului în NO ₂ în % vol.	Cantitatea de NO ₂ adsorbit, în g	Gradul de adsorbție
1	20,8	4,60	0,142	20,59
2	40	4,76	0,105	14,70
3	60	4,72	0,082	11,56
4	80	4,65	0,063	9,02
5	100	4,50	0,045	6,68

În seria a doua s-a păstrat temperatura de adsorbție între 20,8 și 23,8°C, viteza molară la o valoare de 371 cm³aer/cm³ oră, durata de adsorbție 30 minute și s-a variat concentrația de NO₂ în gaze. Cantitățile adsorbite, respectiv gradul de adsorbție, referitoare la această serie sînt cuprinse în tabela 3 și fig. 3.

Datele obținute arată că gradul de adsorbție scade cu concentrația, cu toate că cantitățile de NO₂ legate de caolin cresc.

Tabelul nr. 3

Dependența între gradul de adsorbție și conținutul în NO₂ al gazelor

Nr. crt.	Temperatura °C	Concentrația în NO ₂ , în % vol.	NO ₂ adsorbit, în g	Gradul de adsorbție
1	22,0	2,27	0,097	58,34
2	20,8	8,80	0,142	20,59
3	22,9	13,14	0,155	14,33
4	23,8	18,22	0,165	10,36
5	23,5	20,77	0,164	8,75

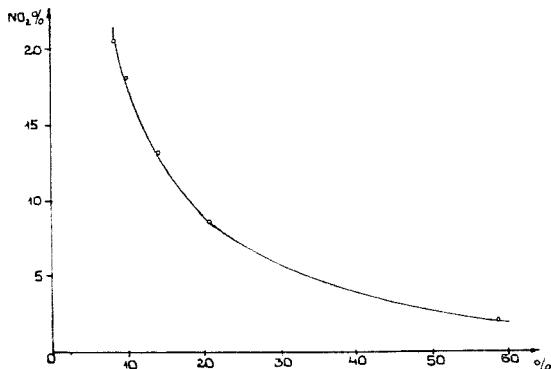
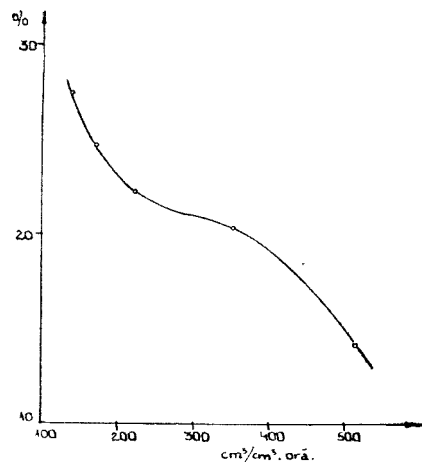
Fig. 3. Dependenta între gradul de adsorbție și conținutul în NO₂ al gazelor.

Fig. 4. Dependenta dintre gradul de adsorbție și viteza volumară.

Acțiunea vitezei volumare asupra gradului de adsorbție reiese din datele tabelului 4 și fig. 4.

Tabelul nr. 4

Dependența dintre gradul de adsorbție și viteza volumară

Nr. crt.	Temperatura în °C	Concentrația inițială a gazului în NO ₂ , în % vol	Viteza volumară, în cm ³ /cm ³ oră	Gradul de adsorbție
1	21,70	9,67	514	14,37
2	20,80	8,80	305	20,59
3	22,20	10,21	222	22,15
4	22,40	11,01	174	24,87
5	22,40	11,89	144	27,71

În continuare s-au executat încercări de desorbție a bioxidului de azot de pe caolin în scopul de a vedea dacă este posibilă regenerarea caolinului. Aceeași cantitate de caolin s-a tratat de repetate ori la 21–22°C cu un curent de aer, cu un conținut de bioxid de azot de cca. 21 % și s-a încălzit la 450° timp de 2 ore pentru desorbția bioxidului de azot.

Din datele cuprinse în tabelul 5 și diagrama 5 reiese că activitatea caolinului în urma tratamentelor termice scade treptat. Dacă raportăm capacitățile de adsorbție ale probelor regenerare la capacitatea de adsorbție a caolinului proaspăt activat (considerînd-o 100%), se vede că după cinci regenerări aceasta scade la 75,33 % față de valoarea inițială.

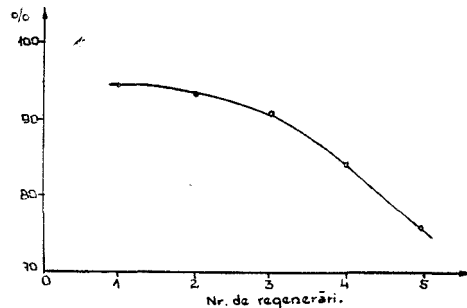


Fig. 5. Variația capacității de adsorbție a caolinului activat în funcție de numărul regenerărilor.

Tabelul nr. 5

Variația capacității de adsorbție a caolinului activat în funcție de numărul regenerărilor

Nr. crt.	Numărul de regenerări ale caolinului activat	Temperatura de adsorbție, în °C	NO ₂ adsorbit, în g	Scăderea capacității, în %
1	0	21,7	0,150	100
2	1	20,8	0,142	94,67
3	2	21,8	0,140	93,33
4	3	21,5	0,136	90,67
5	4	22,6	0,126	84,00
6	5	21,5	0,115	75,33

Concluzii. Din rezultatele de laborator obținute la încercări de adsorbție de bioxid de azot pe caolin chinezesc activat după metoda indicată de B. A. Копілев, se poate trage concluzia că caolinul chinezesc activat prezintă proprietăți adsorbante. Capacitatea de adsorbție a acestui material depinde de temperatura de lucru, de concentrația gazelor în bioxid de azot și de viteza volumară a gazelor. Capacitatea de adsorbție a caolinului scade treptat, dacă se calcinează de repetate ori la 450° în scopul desorbției bioxidului de azot.

BIBLIOGRAFIE

1. M. N. Merlis, O. D. Petrova, Jurnal himiceskoi nauka i promišlenosti, **13** 547 (1936).
2. M. N. Merlis, O. D. Petrova, Zavodskaia laboratoria, **5**, 290 (1936).
3. S. I. Hanz, Jurnal prikladnoi himii, **31**, 138 (1958).
4. S. I. Hanz, Jurnal prikladnoi himii, **31**, 360 (1958).
5. G. J. Kulcsár, J. Vodnár, E. Kerekes, Studii cercet. chimie (Cluj), **13**, 63 (1962).
6. N. Ciiontea, Industria ușoară, Nr. 9, 349 (1959).
7. G. Niac, Studia Univ. V. Babeș et Bolyai, III, Nr. 4, Series I, Fasc 2, Chemia, **77** (1958).
8. B. A. Копілев, D. G. Traber, M. M. Sîrcev, V. A. Grigor, *Rukovodstvo k praktičeskim Zaniatiam po obščei himiceskoi tehnologii*, Goshimizdat, Moscova, 1953, p. 44.
9. G. Martin, Bull. Soc. chim. France, Nr. 7—8, 520 (1951).
10. Hansen, Chemiker Zeitung, 830 (1928).
11. W. Fresenius, G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie*, Berlin, Ed. Springer, 1957, Partea III, Vol. Va, α, 97.

К ИССЛЕДОВАНИЮ АДСОРБЦИИ ДВУОКИСИ АЗОТА НА СИЛИКАТАХ АЛЮМИНИЯ (I)

Адсорбционная способность активированного китайского каолина

(Резюме)

Авторы приводят результаты, полученные при попытках адсорбции двуокиси азота на активированном по указаниям Б. А. Копылева китайском каолине. Из полученных данных вытекает, что данный активированный каолин обладает адсорбирующими свойствами. Изучалась адсорбционная способность в зависимости от температуры, концентрации двуокиси азота в воздухе и объемной скорости. Проводились попытки регенерации активированного каолина перекаливанием при 45°C и установилось, что после 5 кальцинаций адсорбционная способность снижается до 75,33% от начального значения.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR DES SILICATES D'ALUMINIUM (I)

Capacité d'adsorption du kaolin chinois activ 

(R s m )

Les auteurs exposent les résultats obtenus dans leurs essais d'adsorption du bioxyde d'azote sur du kaolin chinois activ  selon les indications de B. A. K o p à l e v. Des données obtenues il ressort que ce kaolin activ  possède des propriétés adsorbantes. On a étudié la capacité d'adsorption en fonction de la température, de la concentration du bioxyde d'azote en air, et de la vitesse volumaire. On a effectué des essais de régénération du kaolin activ  par calcination à 450 C et l'on a constat  qu'après 5 calcinations la capacité d'adsorption tombe à 75,33% de sa valeur initiale.

NEELECTROLIȚI NOI DIMETILGLIOXIMATO-COBALTICI (IX)*

de

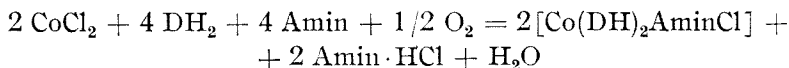
CS. VÁRHELYI și B. BÖHM

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică de chimie a cadrelor didactice în învățământul superior (Cluj, 24—26 IX. 1962)

Pe lângă derivații de tipul electroliților binari: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ A. Ciugăev [1, 2] a obținut și o serie de neelectroliti, și anume combinațiile acido-bis-dimetilgloxim-amin-cobalt-(III): $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{NH}_3\text{X}]$, unde „DH” este radicalul dimetilgloximei: $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{N} - \text{OH}) - \text{C} = \text{N}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, iar „X” = Cl, Br, J, NO_2 . Acești derivați amoniacali sînt combinații foarte stabile, halogenii legați în sfera interioară de coordinare nu precipită la rece cu AgNO_3 . Ulterior s-a constatat că în acești neelectroliti în locul amoniacului se pot coordina în jurul cobaltului o serie de amine organice. Astfel A. V. Ablov [3] a obținut un șir întreg de neelectroliti de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{AminX}]$, unde „Amin” = anilină, o,m- sau p-clor-anilină, o,m- sau p-toluidină, o,m- sau p-brom-anilină.

Pentru prepararea lor s-au elaborat două metode:

a) Oxidarea sărurilor cobaltoase în prezență de dimetilgloximă și de amină respectivă într-un raport molar: 1 : 2 : 2 [1,2]



Dacă raportul Amin/Co se mărește de la 2 la 3—4, atunci se formează mai ales electroliți de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$.

b) După metoda lui A. V. Ablov [4,5] se pornește de la acizii dimetilgloximato-cobaltici în prezența $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Acizii complecși se tratează cu aminele respective într-un raport de 1 : 2.

În ambele cazuri în afară de neelectroliti susmenționați se pot forma și sărurile complexe: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, respectiv $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ care în multe cazuri impurifică produsul principal.

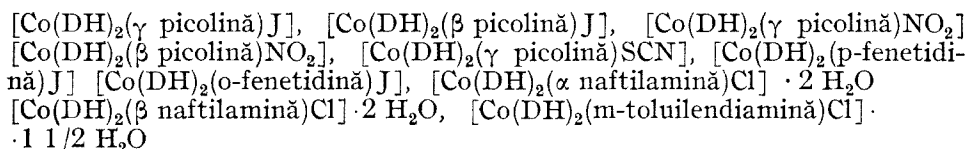
Neelectroliti de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{AminX}]$ stau în relație de polimerie de coordinare cu electroliții binari: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$. Greutatea moleculară a ultimilor fiind de două ori mai mare decît celor precedente. Solubilitatea lor în apă este aproximativ 10^{-6} mol/lit, iar în etanol

* Nota VIII: R. Reșan, Cs. Várhegyi, J. Ürmösi. Studii și cercet. chimie (Cluj), Nr. 2, [1963] (sub tipar).

10^{-3} mol/lit. Conductibilitatea electrică a soluțiilor lor este de ordinul $1-3 \text{ ohm}^{-1}$ la o diluție de $1000-2000 \text{ lit/mol}$.

Ca completare la lucrările noastre anterioare (6-8) am preparat 10 neelectroliti noi cu γ și β picolină, orto- și para-fenetidină, α - și β -naftilamină și orto-toluilendiamină.

Combi-națiile descrise în lucrarea de față sînt următoarele :



Aceste substanțe sînt în relație de polimerie de coordinare cu electroliții binari: $[\text{Co}^+\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, majoritatea cărora au fost tratate în lucrările anterioare (6-8).

La neelectroliti susmenționați se poate observa și un alt tip de izomerie, și anume izomerie de poziție. Izomerii aceștia se deosebesc între ei numai în poziția substituentului de pe nucleul aromatic (γ și β picolină, α și β naftilamină). Structura lor probabilă este reprezentată în fig. 1.

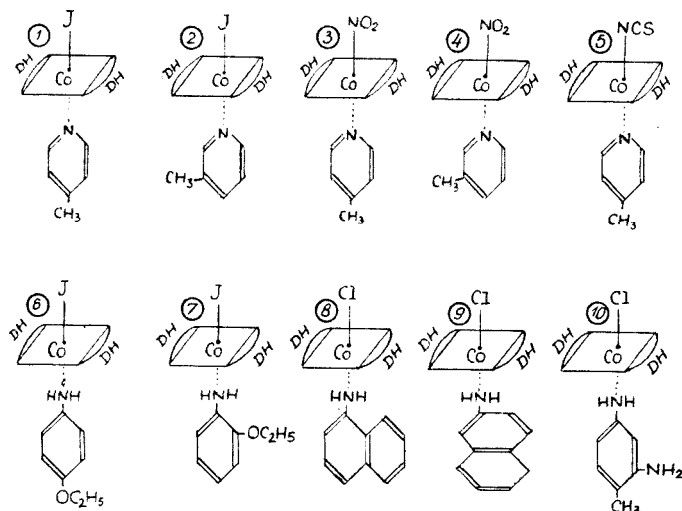


Fig. 1. Structura probabilă a neelectrolitelor noi acido-bis-dimetilgioximato-amin-cobalt-(III).

- 1) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolină})\text{J}]$ 2) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ picolină})\text{J}]$
- 3) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolină})\text{NO}_2]$ 4) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ picolină})\text{NO}_2]$
- 5) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolină})\text{CNS}]$ 6) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenetidină})\text{J}]$
- 7) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenetidină})\text{J}]$ 8) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha \text{ naftilamină})\text{Cl}] \cdot$
- 9) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ naftilamină})\text{Cl}]$
- 10) $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluilendiamină})\text{Cl}]$

(Configurația planară a grupării $\text{Co}(\text{DH})_2$ s-a dovedit prin măsurători roentgenografice și spectroscopice în IR la combinațiile analoge).



Fig. 2. Fotografia microscopică $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolină}) \text{NO}_2]$
(66x)



Fig. 3. Fotografia microscopică $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ picolină}) \text{NO}_2]$
(66x)

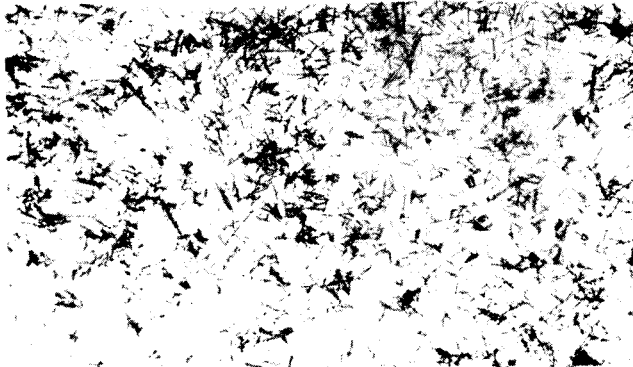


Fig. 4. Fotografia microscopică $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolină}) \text{ CNS}]$
(66x)



Fig. 5. Fotografia microscopică $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenetidină}) \text{ J}]$
(66x)



Fig. 6. Fotografia microscopică
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha \text{ naftilamină})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Caracterul neelectrolitic al combinațiilor de mai sus s-a dovedit afară de măsurători de conductibilitate electrică și cu ajutorul schimbătorilor de ioni: Amberlit IR 120 (cationit) și Amberlit IRA 400 (anionit). S-au efectuat și măsurători spectrofotometrice asupra lor.

Partea experimentală.

1. $[Co(DH)_2 (\gamma \text{ picolină}) J]$ (509,1).

Se dizolvă 2,7 g $H[Co(DH)_2 J_2] \cdot H_2O$ (0,005 moli) în 100 ml de etanol fierbinte, se adaugă 2 g $CH_3-COONH_4$ în 10 ml apă și 0,5 ml acid acetic glacial. În continuare se mai adaugă 0,46 g γ picolină (0,005 moli).

Amestecul se menține pe baie de apă, pînă cînd soluția se evaporă pînă la 25–30 ml. Se răcește și se filtrează o masă cristalină. Se spală de trei ori cu cîte 10 ml de apă și se usucă la aer. Randament: 2,5 g (98%)

Analiză: Găsit Co 11,57, J 24,71

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 CH_3 - C_5H_4N] J]$

Co 11,58, J 24,93

Plăci de culoare brună închisă.

2. $[Co(DH)_2 (\beta \text{ picolină}) J]$ (509,1).

Se prepară în mod analog cu $[Co(DH)_2 (\gamma \text{ picolină}) J]$ întrebuințîndu-se β picolină în locul γ picolinei. Randament: 2,2 g (86%)

Analiză: Găsit Co 11,57, J 24,82

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (CH_3 - C_5H_4N) J]$

Co 11,58, J 24,93

Ace subțiri de culoare brună închisă.

3. $[Co(DH)_2 (\gamma \text{ picolină}) NO_2]$ (428,2).

Se dizolvă 1,9 g $H[Co(DH)_2 (NO_2)_2] \cdot H_2O$ (0,005 moli) în 80 ml metanol, se adaugă 2 g $CH_3 - COONH_4$ în 15 ml apă și 0,5 ml de acid acetic glacial. În continuare se mai adaugă 0,46 g γ picolină (0,005 moli) și se evaporă pînă la 20–25 ml pe o baie de apă. Se răcește și se filtrează o masă cristalină. Randament: 1,3 g (60,7%)

Analiză: Găsit Co 13,90, N 19,50

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (CH_3 - C_5H_4N) NO_2]$

Co 13,77, N 19,64

Prizme scurte de culoare brună. (Fig. 2.)

4. $[Co(DH)_2 (\beta \text{ picolină}) NO_2]$ (428,2).

Se obține în mod analog cu $[Co(DH)_2 (\gamma \text{ picolină}) NO_2]$. Substanță cristalină de culoare brună portocalie. Randament: 1,2 g (56%)

Analiză: Găsit Co 13,85, N 19,55

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2 (CH_3 - C_5H_4N) NO_2]$

Co 13,77, N 19,64

Prizme scurte, rombice. (Fig. 3.)

5. $[Co(DH)_2 (\gamma \text{ picolină}) CNS]$ (440,3).

Se dizolvă 2,1 g $H[Co(DH)_2 (SCN)_2] \cdot H_2O$ (0,005 moli) în 50 ml apă și se pune pe baie de apă timp de 15 minute. Culoarea soluției brune devine mai deschisă din cauza formării aquo-neelectrolitului: $[Co(DH)_2 H_2O SCN]$. Apoi se adaugă 2 g $CH_3 - COONH_4$ în 15 ml apă și 0,46 g γ picolină în 20 ml de etanol. Amestecul se ține pe baie de apă timp de 15–20 minute.

După răcire se depune o masă cristalină formată din ace subțiri de culoare brună. (Fig. 4.)

Analiză : Găsit Co 13,42, SCN 13,10
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}) \text{CNS}]$
 Co 13,38, SCN 13,19

6. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\textit{para-fenetidină}) \text{J}]$ (553,1).

Se dizolvă 2,7 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,005 moli) în 100 ml de etanol. Se adaugă 2 g $\text{CH}_3 - \text{COONH}_4$ în 15 ml apă acidulată cu 0,5 ml de acid acetic glacial și 0,7 g *para-fenetidină* (0,005 moli) în 15 ml de etanol. Se ține pe baie de apă pînă cînd soluția se evaporă pînă la 25 ml. După răcire se depune o masă cristalină formată din prizme neregulate de culoare brună. Randament : 2,35 g (84%)

Analiză : Găsit Co 10,55, J 22,81
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_2\text{H}_5) \text{J}]$
 Co 10,66, J 22,94

7. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\textit{orto-fenetidină}) \text{J}]$ (553,15).

Folosind *orto-fenetidină* (*orto-etoxi-anilină*) în locul *para-fenetidinei* la sinteza precedentă se obține o substanță cristalină formată din plăci subțiri neregulate de culoare brună. (Fig. 5.) Randament : 2,5 g (94%)

Analiză : Găsit N 12,92, J 22,92
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_2\text{H}_5) \text{J}]$
 N 12,66, J 22,94

8. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\alpha\text{-naftilamină}) \text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (503,7).

Se dizolvă 1,8 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,005 moli) în 30–40 ml apă și se pune pe o baie de apă timp de 20–25 minute pînă cînd se formează neelectrolitul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O Cl}]$. Apoi se adaugă 2 g $\text{CH}_3 - \text{COONH}_4$, 0,5 ml acid acetic glacial în 15 ml apă. În continuare se mai adaugă 0,7 g α naftilamină în 25 ml de etanol. Soluția se lasă în continuare pe baie de apă. După 30 minute se răcește și se filtrează o substanță cristalină formată din plăci subțiri de culoare brună. Randament : 1,6 g (63%). (Fig. 6.)

Analiza : Găsit Co 11,55, N 13,86, H_2O 6,92
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{NH}_2) \text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 Co 11,70, N 13,90, H_2O 7,15

9. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta\text{-naftilamină}) \text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (503,7).

Sinteza acestei combinații este analoagă cu cea a $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\alpha\text{-naftilamină})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Plăci subțiri de culoare brună. Randament : 1,6 g (63%)

Analiză : Găsit Co 11,44, Cl 9,53, H_2O 6,95
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{NH}_2) \text{Cl}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 Co 11,70, Cl 9,63, H_2O 7,15

10. $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\textit{meta-toluilendiamină}) \text{Cl}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (473,8).

Se dizolvă 1,8 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 35–40 ml apă, se adaugă 2 g $\text{CH}_3 - \text{COONH}_4$, 0,5 ml acid acetic glacial și 0,73 g *meta-toluilendiamină* (1 : 2 : 4) în 30 ml alcool etilic 50%. Amestecul se ține pe baie de apă timp de 30–40 minute. După răcirea soluției se separă cristale mari sub formă de table neregulate. Randament : 1,2 g (50%)

Analiză : Găsit Co 12,26, Cl 7,35
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
 Co 12,40, Cl 7,48

Substanțele de mai sus se purifică prin dizolvare în etanol și reprecipitare cu apă.

Cercetări asupra caracterului neelectrolitic al combinațiilor 1-10} cu schimbători de ioni

Se dizolvă cite 0,10 g din neelectrolitii Nr. 1-10 în 100-100 ml de etanol 70%. Se agită timp de 60-80 minute 50-50 ml din aceste soluții cu cite 2- grame de Amberlit- IR 120 în ciclul de hidrogen, iar în continuare cu cite 2 grame de Amberlit- IRA 400 în ciclul de clorură.

Culoarea soluțiilor brune nu se slăbește după această operație, fapt care dovedește caracterul neelectrolitic al substanțelor dizolvate.

Spre deosebire de acesta, soluțiile electroliților binari: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ se decolorează complet dacă le tratăm succesiv cu un cationit și un anionit.

Măsurători spectrofotometrice.

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Carl Zeiss Jena, la temperatura camerei, la o concentrație de $3 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ în etanol 75%, la 15-20 minute după dizolvarea probelor. În aceste condiții soluțiile studiate urmează legea lui Lambert- Beer. Dintre combinațiile descrise în lucrare s-au studiat spectrofotometric substanțele Nr. 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10.

Pe curbele de absorbție reprezentate în figurile 7-10 s-au găsit benzi la lungimi de undă 250, 300, în jurul 350 și 425-450 m μ .

Atribuirea acestor benzi la diferite grupe atomice s-a efectuat-o după datele lui A. V. A blov și M. P. Filippov [9-10].

Tabelul 1

Poziția și intensitatea benzilor de absorbție ale neelectrolitilor dimetilgloximato-cobaltiei

Formula substanței	λ_1 m μ	$\log \epsilon_1$	λ_2 m μ	$\log \epsilon_2$	λ_3 m μ	$\log \epsilon_3$	λ_4	$\log \epsilon_4$
[Co(DH) ₂ (γ picolină) J]	450 _i	3,26	355 _i	3,37	295	4,18	250	4,3
	425	3,32						
	400 _i	3,28						
[Co(DH) ₂ (β picolină) J]	450	3,26	355 _i	3,35	295	4,22	250	4,4
	425	3,35						
[Co(DH) ₂ (p-fenetidină) J]	475 _i	3,30	398	3,82	298 _i	4,10	250	4,34
	425 _i	3,74	350 _i	3,78				
				325 _i				
[Co(DH) ₂ (o-fenetidină) J]	475 _i	3,30	350 _i	3,78	300 _i	4,12	250	4,3
	425 _i	3,60						
[Co(DH) ₂ (α naftilamină) Cl]	480 _i	2,60	400	3,40	300 _i	3,90	250	4,4
			370 _i	3,50				
[Co(DH) ₂ (β naftilamină) Cl]	460 _i	2,60	400	3,40	300	3,80	250	4,40
			370 _i	3,50				
[Co(DH) ₂ (m-toluilendiamină) Cl]	465	2,50	350	3,25	305	3,90	250	4,45
	425	2,60	325	3,30				

„i” = puncte de inflexiune

Astfel benzile de la 250 și 300 m μ , care se găsesc atât la neelectrolitii cât și la electroliții binari $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}_2$, se pot atribui grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ - deoarece poziția și intensitatea lor rămână aproximativ constantă indiferent de natura aminelor coordinate.

Benzile de la lungimile de undă mai mari (325-375 m μ , etc.) se modifică în ceea ce privește poziția și intensitatea lor depinzând de natura aminelor coordinate.

Dacă comparăm benzile de la 425-475 m μ (λ_1) cu acelea ale complexilor cobalt(III)-aminici de tipul $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Amin})\text{Halogen}]\text{X}_2$, se poate constata că prima bandă de absorbție a dimetilgloximaților (λ_1) este deplasată spre regiunea UV față de spectrele complexelor etilendiaminici ($\lambda_1 = 520, 540$ m μ) și se combină cu o absorbție intensă în ultraviolet.



Fig. 7. Curbele de absorpție ale combinațiilor: „a” [Co(DH)₂(γ picolină) J]
„b” [Co(DH)₂(β picolină) J]

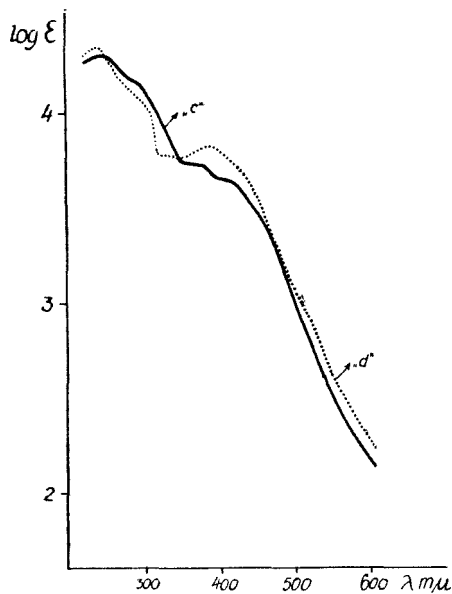


Fig. 8. Curbele de absorpție ale combinațiilor: „c” [Co(DH)₂(o-fenetidină) J]
„d” [Co(DH)₂(p-fenetidină) J]



Fig. 9. Curbele de absorpție ale combinațiilor: „e” [Co(DH)₂(α -naftilamină) Cl]
„f” [Co(DH)₂(β -naftilamină) Cl]

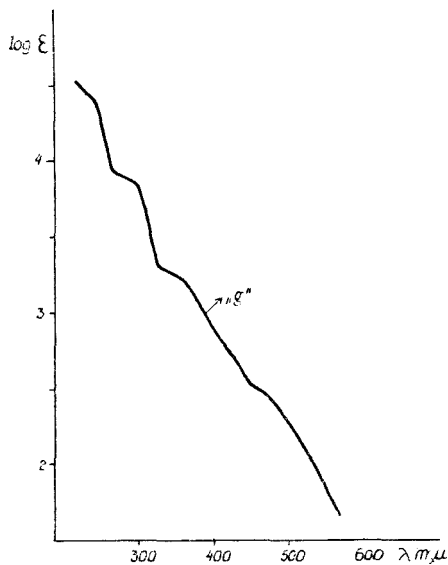


Fig. 10. Curbele de absorpție ale combinațiilor: „g” [Co(DH)₂(m-toluilendiamină) Cl]

BIBLIOGRAFIE

1. A. Ciugaev, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **39**, 2692 (1906).
2. A. Ciugaev, „Ber. dtsh. chem. Ges.” **40**, 3498 (1907).
3. A. V. Ablov, „Bul. Soc. Chim. France” [7], 151 (1940).
4. A. V. Ablov, G. P. Sirzova, „Jurnal obšcei Himii”, **25**, 1304 (1955).
5. A. V. Alov, Izv. sect. Platin. i drug. blag. metal. **30**, 67 (1955).
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studii Cercet. Chimie (Cluj)”, **13**, 19 (1962).
7. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Kékely, „Studia Univ. Babeş-Bolyai” Ser. Chemia Nr. 2, **89** (1962).
8. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, „Studia Univ. Babeş-Bolyai” Ser. Chemia Nr. 1, (1963) (sub tipar).
9. A. V. Ablov, M. P. Filippov, „Jurn. neorg. Him.”. **3**, 1565 (1958).
10. A. V. Ablov, M. P. Filippov, „Jurn. neorg. Him.”. **4**, 2204 (1959).

НОВЫЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОКОБАЛЬТОВЫЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

(Резюме)

Описывается синтез 10 новых неэлектролитов из класса бис-диметилглиоксимато-ацидо-амино-кобальтовых- (III) соединений: $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{ амин X}]$ а именно $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ пиколин}) \text{ J}]$ (1), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ пиколин}) \text{ J}]$ (2), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ пиколин}) \text{ NO}_2]$ (3), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ пиколин}) \text{ NO}_2]$ (4), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ пиколин}) \text{ CNS}]$ (5), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{парафенетидин}) \text{ J}]$ (6) $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{ортофенетидин}) \text{ J}]$ (7), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\alpha \text{ нафтиламин}) \text{ Cl}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (8), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ нафтиламин}) \text{ Cl}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (9) $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{мета-толуилендиамин}) \text{ Cl}] \cdot 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (10).

Синтез этих веществ проводился исходя из комплексных диметилглиоксимато-кобальтовых кислот типа $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{X}_2]$ в присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты. Работа проводилась при температуре водяной ванны ($80^\circ\text{—}90^\circ$). Неэлектролитный характер этих веществ был доказан с помощью ионообменников (Амберлит IRI20-катионит и Амберлит IRA400-анионит).

В абсорбционных спектрах вышеупомянутых соединений находятся полосы в области 250 мμ и 300 мμ, которые могут быть приписаны группировке $\text{Co}(\text{DH})_2$. Они были найдены как в молекуле электролитов типа $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{амин})_2] \text{X}$, так и в неэлектролитах, упомянутых выше.

Другие полосы, около 350 мμ и 425—450 мμ, находятся в связи с природой координированных аминов по А.В.Аблову (9—10).

NON-ÉLECTROLYTES DIMÉTHYLGLYOXIMATO-COBALTIQUES NOUVEAUX

(Résumé)

Les auteurs décrivent la synthèse de 10 non-électrolytes nouveaux, de la classe des bis-diméthylglyoximato-acido-amine-cobalt-(III) : $[\text{Co}(\text{DH})_2 \text{Amine X}]$, à savoir : $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ picoline}) \text{ J}]$ (1.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ picoline}) \text{ J}]$ (2.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ picoline}) \text{ NO}_2]$ (3.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ picoline}) \text{ NO}_2]$ (4.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\gamma \text{ picoline}) \text{ CNS}]$ (5.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{para-phénétidine}) \text{ J}]$ (6.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{ortho-phénétidine}) \text{ J}]$ (7.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\alpha \text{-naphtylamine}) \text{ Cl}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (8.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\beta \text{ naphtylamine}) \text{ Cl}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (9.), $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{meta-toluylènediamine}) \text{ Cl}]$ (10).

On a effectué la synthèse de ces substances en partant des acides complexes diméthyl-glyoximato-cobaltiques du type $H[Co(DH)_2X_2]$ en présence d'acétate d'ammonium et d'acide acétique. On a opéré à la température du bain d'eau (80–90°). Le caractère non-électrolytique de ces substances a été prouvé à l'aide des échangeurs d'ions (Amberlite IR 120 — échangeur de cations, et Amberlite IrA 400 — échangeur d'anions).

Dans les spectres d'absorption des combinaisons ci-dessus, on trouve dans la région 250 $m\mu$ et 300 $m\mu$ des bandes qui peuvent être attribuées au groupement $Co(DH)_2$ — qui se trouve inchangé tant dans la molécule des électrolytes du type $[Co(DH)_2(Amine)_2]X$ que dans les non-électrolytes mentionnés plus haut.

D'autres bandes, autour de 350 $m\mu$ et de 425–425 $m\mu$, sont en relations avec la nature des amines couronnées d'après A. V. A b l o v [9–10].

DESPREA REACȚIA GLUTATIONULUI CU IZOTIOCIANATUL DE FENIL,

de

E. FELSZEGHY, A. ÁBRAHÁM, C. MIHÁLY

Recent s-a semnalat existența unor polipeptide formate exclusiv sau în mare parte din resturi de acid glutamic legate prin legături γ -peptidice [1]. În structura unor peptide γ -glutamice intră și alți amonoacizi. La multe dintre ele structura încă nu este bine cunoscută.

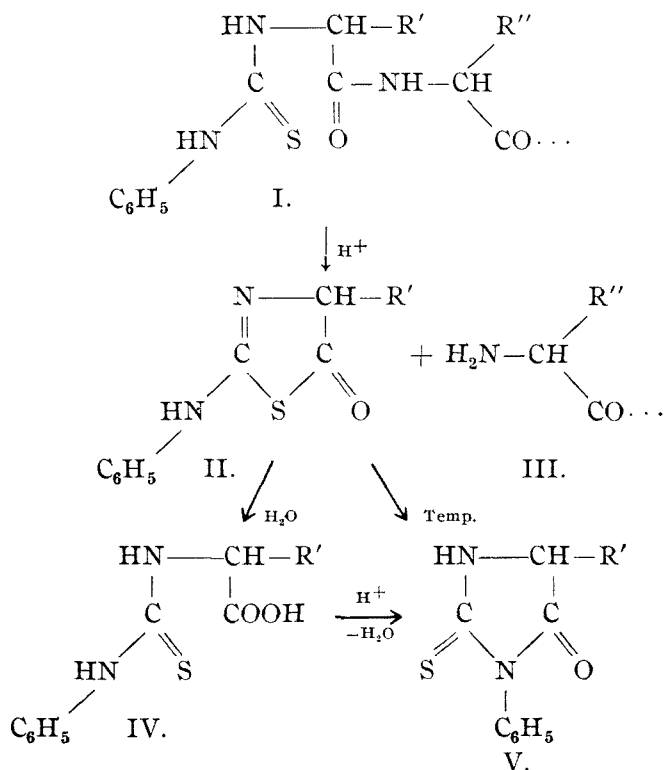
Este de prevăzut că metoda cu izotiocianat de fenil introdusă de E d m a n, în anul 1950 în analiza structurală a proteinelor, probabil nu este aplicabilă în cazul peptidelor γ -glutamice, neexistând posibilitatea formării derivatului tiohidantoinic respectiv prin scindarea aminoacidului N-terminal [2].

Pentru mecanismul de transformare a feniltiocarbamilpeptidei în tiohidantoina corespunzătoare — conținând legături α -peptidice — pe baza unei cercetări detaliate, E d m a n a propus schema A.

În înțelesul acesteia, în mediu acid, fenil-tiocarbamilpeptida (I) se transformă într-un 2-anilino-5-tioazolinon-derivat (II). Acesta la rândul său poate trece în produsul final pe două căi diferite: sub influența temperaturii se petrece o simplă regrupare intramoleculară (II \rightarrow V), iar sub acțiunea apei are loc întâi deschiderea ciclului (II \rightarrow IV), urmată de o reciclizare la derivatul feniltiohidantoinic (IV \rightarrow V).

Mecanismul de reacție din schema A prezintă interes din două puncte de vedere: În primul rând el explică modalitățile diferite de desfășurare a reacției în mediu apos și neapos, care totodată pot fi și o cauză a apariției spoturilor multiple pe cromatograme. În al doilea rând, pe baza acestui mecanism, ne putem forma o vedere de ansamblu asupra unora dintre metodele de scindare a aminoacizilor N-terminali din lanțul peptidic sub formă de heterocicli corespunzători [3—6].

În lucrarea de față am încercat să stabilim pînă la care etapă se poate realiza acest proces la peptidele γ -glutamice, folosind ca model glutationul.



Schema A.

În experiențele noastre, N-fenil-tiocarbamilglutacionul l-am preparat prin tratarea glutacionului redus cu izotiocianat de fenil, în soluție de dioxan. În continuare, N-fenil-tiocarbamilglutacionul a fost supus ciclizării după două metode, indicate de Edman [2, 4]: a) în soluție de HCl 5,7 N, la 70°C și b) în soluție de nitrometan, prin barbotare cu acid clorhidric gazos anhidru, la 70°C.

Analiza substanțelor obținute după tratarea N-fenil-tiocarbamilglutacionului a dat următoarele rezultate: cromatografierea amestecului de reacție nu a dovedit prezența substanțelor ninhidrinopozitive (aminoacizi liberi, cisteinil-glicină) sau a glutacionului nereacționat. După izolarea substanțelor obținute pe ambele căi, analiza lor spectrofotometrică în ultraviolet și infraroșu, la fel ca și analiza microchimică au arătat că cele două substanțe obținute sînt identice, și că ele au structura N-fenil-tiocarbamilglutacionului.

Pe baza acestor rezultate putem conchide, că reacția dintre izotiocianat de fenil și glutacion duce numai la formarea N-fenil-tiocarbamilglutacionului, acest produs rezistînd la încercările de ciclizare cu participarea carboxilului liber — în condițiunile experimentale utilizate de noi.

Considerăm totuși că reacția acidului glutamic N-terminal legat γ -peptidic s-ar putea utiliza la marcarea acestuia, în peptidele de tipul vizat. Anume prin alte metode de scindare, s-ar putea pune în libertate derivatul tio-carbamilic al acidului glutamic care apoi se va putea identifica prin cromatografie sau pe altă cale.

Partea experimentală.

2. Sinteza N-fenil-tiocarbamilglutationului.

1 g glutation redus p.a. (Chinoin), livrat în borcan închis, verificat pe cale cromatografică, a fost dizolvat într-o soluție de Na_2CO_3 în dioxan (80 ml soluție de Na_2CO_3 1 Mol și 80 ml dioxan). Acest amestec a fost tratat cu 10 ml izotiocianat de fenil proaspăt preparat ($n^{20} = 1,6476$, $pf = 214^\circ\text{C}$) agitând puternic timp de 15 minute și apoi mai moderat timp de o oră; după aceasta amestecul a fost răcit la $18-20^\circ\text{C}$ și s-au adăugat 100 ml de acetonă. Cristalele de carbonat alcalin formate au fost filtrate și spălate cu eter. Soluția eterică a fost concentrată la vid. Reziduiul obținut (o masă cristalină galbenă) a fost extras cu eter. După extracție am obținut o masă cristalină albă, care a fost identică cu feniltiocarbamilida ($pt = 153,5^\circ\text{C}$). Partea solubilă în eter a fost recuperată ca o masă uleioasă, galbenă, cu miros înțepător. După uscarea la 45°C , această masă s-a solidificat, transformându-se în cristale galbene. După recristalizări repetate dintr-un amestec de alcool etilic și eter etilic (1 : 1), s-au obținut ace galbene, cu punctul de topire la $144-145^\circ\text{C}$. Substanța se dizolvă în acetat de etil, alcool etilic, eter și în acizi minerali. Ea nu dă reacție de culoare cu ninhidrina și nici cu izatina. Determinând conținutul de azot al acestei substanțe, cu variația microanalitică a metodei Dumas, am obținut următorul rezultat : N calculat : 12,65% ; N găsit 12,51%.

Spectrul în infraroșu al substanței a fost înregistrat cu aparatul UR-10 Zeiss, cu dublu fascicul de raze. S-a aplicat metoda pastilării în KBr (concentrația : 1 mg de substanță la 300 mg KBr). (Fig. 1 cu interpretarea în tabelul Nr. 1)

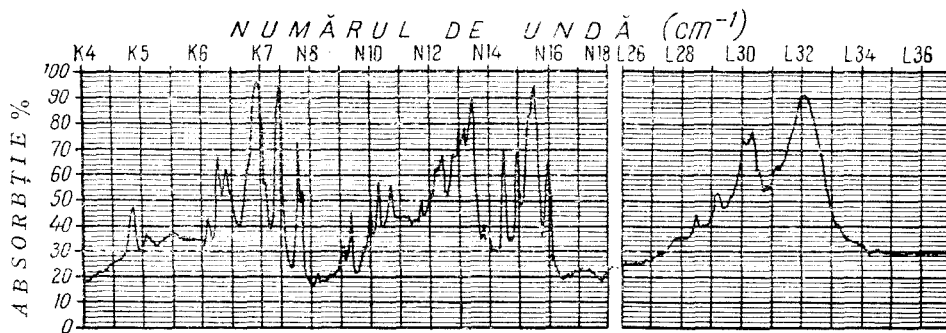


Fig. 1.

Tabelul nr. 1

Vibrație caracteristică pt :	CH din benzen substituit	Gruparea $-\text{NH}-\text{C}-$ $-\text{NH}-\text{S}$	scheletală a nucleului benzenic	legătura peptidică	$-\text{CH}_2-$ alifatic	CH aromatic	alungirea legăturii NH
Nr. de undă cm^{-1}	690 770	1345	1560	1598	2850 2920	3034	3200

Spectrul în ultraviolet a fost determinat cu aparatul Beckman DB. El prezintă maxime la 270 m μ și 205 m μ iar un minim la 242 m μ .

2. Incercări de scindare a aminocidului N-terminal.

Metoda a) : 50 mg N-fenil-tiocarbamilglutacion au fost dizolvate în 5 ml nitrometan anhidru, la temperatura camerei. Prin soluție a fost barbotat HCl gazos, anhidru, până la saturare, după care, amestecul a fost ținut timp de o oră la 70°C. Prin răcirea soluției la 15°C nu s-a produs precipitare. După concentrare în vid (la 69–70°C) s-au obținut cristale galbene. După mai multe recrystalizări din eter, punctul de topire al substanței a fost la 40°C. Analiza micro-Dumas a dat : 12,22% N. Spectrul în infraroșu și în ultraviolet au arătat că substanța obținută este identică cu N-fenil-tiocarbamilglutacionul (fig. 2).

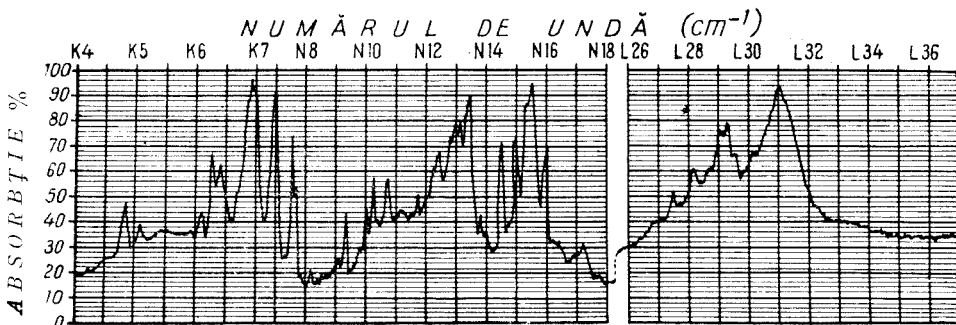


Fig. 2.

Metoda b) : 50 de mg N-fenil-tiocarbamilglutacion au fost dizolvate în HCl 5,7 N și ținute timp de 2 ore la 70°C. După răcirea soluției la 0°C s-a obținut un precipitat, din care, prin spălare cu eter și recrystalizare dintr-un amestec de alcool și eter (1 : 1), a rezultat o masă cristalină galbenă, identică cu substanța de plecare. Menționăm și prezența unei mase amorfe, rășinoase, insolubile în eter și în alți solvenți organici. Compoziția acestora nu s-a putut identifica.

Aducem mulțumiri tovarășei E. Hamburg de la Institutul de chimie al filialei Academiei R.P.R., pentru ajutorul prețios dat în determinarea spectrelor în domeniul infraroșu.

BIBLIOGRAFIE

1. Bruckner Gy., Kovács A., Acta Chem. Acad. Sci. Hung., **12**, 761 (1957).
2. P. Edman, Acta Chem. Scand., **4**, 227, 283 (1950).
3. I. M. Hais, C. Macek, Cromatografia pe hirtie, Ed. tehnică, București, 1960. p. 493–498.
4. P. Edman, Acta Chem. Scand., **10**, 761 (1956).
5. G. W. Kenner, H. G. Khorana, J. Chem. Soc., **1952**, 2076.
6. A. L. Levy, J. Chem. Soc., **1950**, 404.

О РЕАКЦИИ ГЛУТАТИОНА С ФЕНИЛОВЫМ ИЗОРОДАНАТОМ

(Резюме)

Получили N-фенилтиокарбамилглутатион обработкой глутатиона, восстановленного фенилизороданатом, в диоксановом растворе. N-фенилтиокарбамилглутатион подвергли циклизации: а) раствором 5, 7 н HCl при 70°C и б) при пропускании без-

водной газообразной HCl через нитрометановый раствор. Микрохимический и спектрофотометрический анализы веществ в ультрафиолетовом и инфракрасном свете, изолированных в обеих системах реакции, показали, что эти вещества одинаковы с N-фенилтиокарбамилглутатином. Следовательно, метод с фенилизороданатом, примененный к γ -глутамиловым пептидам, в указанных экспериментальных условиях, приводит лишь к образованию N-фенилтиокарбамилпроизводного.

SUR LA RÉACTION DU GLUTATION À L'ISOTHIOCYANATE DE PHÉNYLE

(R é s u m é)

On a préparé du N-phényl-thiocarbamylglutation par traitement du glutation réduit par du phénylthiocyanate, en solution dioxanique. Le N-phényl-thiocarbamylglutation a été soumis à la cyclisation : a) avec une solution de HCl 5,7 N, à 70°C ; b) par barbotage avec HCl gazeux anhydre, en solution nitrométhanique. L'analyse microchimique et spectrophotométrique — dans l'ultraviolet et l'infrarouge — des substances isolées des deux systèmes de réaction à montre que celles-ci sont identiques au N-phényl-thiocarbamylglutation. Par conséquent la méthode au phénylthiocyanate applique aux peptides γ -glutamyls — dans les conditions expérimentales indiqués, n'about qu'à la formation du N-phénylthiocarbamyl-dérivé.

DESPRE HIDROLIZA SĂRURILOR PARȚIAL DISOCIATE CU AMBII IONI HIDROLIZABILI

de

ION CRIȘAN și CANDIN LITEANU

Lucrare prezentată la ședința de comunicării a facultății de chimie din 3 ianuarie 1964

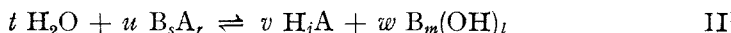
Într-o notă preliminară [1] s-a discutat descompunerea și formarea complexonaților prin reacții de dublă substituție și s-au arătat formulele generale și modul de calcul al parametrilor reacției în funcție de stabilitatea compușilor chimici reactanți și rezultați din reacție, concentrația reactanților și stoechiometria reacției. Totodată s-a arătat că hidroliza dublă a sărurilor parțial disociate, provenite din acizi slabi și baze slabe, este tot o reacție de dublă substituție și deci concluziile trase pe baza formulelor generale ale reacției fundamentale de dublă substituție:



se pot aplica și acestui caz. Pentru reacția (I) s-a demonstrat că este valabilă următoarea expresie a legii acțiunii maselor:

$$K_T = \frac{[P_j R_k]^v [R_l S_m]^w}{[P_p Q_q]^t [R_r S_s]^u} = \frac{K_{P_j R_k}^v \cdot K_{Q_l S_m}^w}{K_{P_p Q_q}^t \cdot K_{R_r S_s}^u} \quad (1)$$

Considerînd că hidroliza dublă, a sărurilor provenite din acizi slabi și baze slabe și care sînt parțial disociate, are loc după reacția:



(unde coeficienții notați cu litere mici au semnificațiile uzuale), se poate scrie și pentru acest caz formula generală (1), care va fi de forma:

$$K_h' = \frac{[H_j A]^v [B_m(OH)_l]^w}{[H_2O]^t [B_s A_r]^u} = \frac{K_{H_j A}^v \cdot K_{B_m(OH)_l}^w}{K_{H_2O}^t \cdot K_{B_s A_r}^u} \quad (2)$$

Aici K_h' este constanta globală de hidroliză dublă, K_{H_2O} este constanta de formare a apei (inversul constantei de disociere k_{H_2O}), iar celelalte constante din membrul drept al egalității (2) sînt constantele globale de formare ale celorlalți parteneri ai reacției (II).

Întrucît într-o soluție apoasă se poate considera concentrația moleculelor de apă nedisociate ca fiind constantă, în primă aproximație, se mai poate scrie :

$$K'_h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^t \cdot K_{\text{H}_j\text{A}}^v \cdot K_{\text{B}_m(\text{OH})_l}^w}{K_{\text{H}_2\text{O}}^t \cdot K_{\text{B}_s\text{A}_r}^u} = \frac{[\text{H}_j\text{A}]^v \cdot [\text{B}_m(\text{OH})_l]^w}{[\text{B}_s\text{A}_r]^u} \quad (3)$$

Dar, raportul dintre concentrația moleculelor de apă nedisociate și constanta de formare (de stabilitate) a apei este egal cu produsul ionic al apei :

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

întrucît :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{HO}^-] = [\text{H}^+]^2 = k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

și

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

Înlocuind în (3), se obține :

$$K'_h = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^t \cdot K_{\text{H}_j\text{A}}^v \cdot K_{\text{B}_m(\text{OH})_l}^w}{K_{\text{B}_s\text{A}_r}^u} = \frac{[\text{H}_j\text{A}]^v [\text{B}_m(\text{OH})_l]^w}{[\text{B}_s\text{A}_r]^u} \quad (7)$$

Notînd cu c_0 concentrația inițială a sării dublu hidrolizate B_sA_r și ținînd cont de stoechiometria reacției, după care :

$$[\text{B}_m(\text{OH})_l] = \frac{w}{v} [\text{H}_j\text{A}] \quad (8)$$

$$[\text{B}_s\text{A}_r]_{\text{hidrolizat}} = \frac{u}{v} [\text{H}_j\text{A}] \quad (9)$$

$$[\text{B}_s\text{A}_r]_{\text{nehidrolizat}} = c_0 - [\text{B}_s\text{A}_r]_{\text{hidrolizat}} = c_0 - \frac{u}{v} [\text{H}_j\text{A}] \quad (10)$$

și înlocuind aceste valori în (7), se obține :

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^t \cdot K_{\text{H}_j\text{A}}^v \cdot K_{\text{B}_m(\text{OH})_l}^w}{K_{\text{B}_s\text{A}_r}^u} = \frac{[\text{H}_j\text{A}]^v \left(\frac{w}{v} [\text{H}_j\text{A}] \right)^w}{\left(c_0 - \frac{u}{v} [\text{H}_j\text{A}] \right)^u} \quad (11)$$

sau

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^t \cdot K_{\text{H}_j\text{A}}^v \cdot K_{\text{B}_m(\text{OH})_l}^w}{K_{\text{B}_s\text{A}_r}^u} = \frac{w^w \cdot [\text{H}_j\text{A}]^{v+w}}{v^w \left(c_0 - \frac{u}{v} [\text{H}_j\text{A}] \right)^u} \quad (12)$$

Egalitatea (12) se mai poate scrie :

$$w^w [H_jA]^{v+w} - \frac{v^w P_{H_2O}^l K_{H_jA}^v K_{B_m}^w (OH)_v}{K_{B_s A_r}^u} \left(c_0 - \frac{u}{v} [H_jA] \right)^u = 0. \quad (13)$$

Dacă se consideră reacția de formare :



pentru care :

$$K_{H_jA} = \frac{[H_jA]}{[H^+]^j [A^{j-}]} \quad (14)$$

Din echilibrul (III) rezultă :

$$[A^{j-}] = \frac{1}{j} [H^+] \quad (15)$$

deci :

$$K_{H_jA} = \frac{j[H_jA]}{[H^+]^{j+1}} \quad (16)$$

de unde:

$$[H_jA] = \frac{K_{H_jA} \cdot [H^+]^{j+1}}{j} \quad (17)$$

Înlocuind (17) în (13), se obține :

$$\frac{w^w \cdot K_{H_jA}^{v+w}}{j^{v+w}} [H^+]^{(j+1)(v+w)} - \frac{v^w P_{H_2O}^l K_{H_jA}^v K_{B_m}^w (OH)_l}{K_{B_s A_r}^u} \left(c_0 - \frac{u K_{H_jA} [H^+]^{j+1}}{j \cdot v} \right)^u = 0 \quad (18)$$

Notînd :

$$\frac{w^w \cdot K_{H_jA}^{v+w}}{j^{v+w}} = E \quad (19)$$

$$\frac{v^w P_{H_2O}^l K_{H_jA}^v K_{B_m}^w (OH)_l}{K_{B_s A_r}^u} = F \quad (20)$$

și :

$$\frac{u K_{H_jA}}{j \cdot v} = G \quad (21)$$

egalitatea (18) se mai poate scrie :

$$E [H^+]^{(j+1)(v+w)} - F \left(c_0 - G [H^+]^{j+1} \right)^u = 0 \quad (22)$$

Ridicînd termenul al doilea la puterea u și ordonînd termenii, ecuația (22) devine :

$$E[\text{H}^+]^{(j+1)(v+w)} - (-1)^u \cdot C_u^u \cdot F \cdot G^u [\text{H}^+]^{u(j+1)} + \dots + \\ + C_u^3 \cdot F \cdot G^3 [\text{H}^+]^{3(j+1)} \cdot c_0^{u-3} - C_u^2 \cdot F \cdot G^2 \cdot [\text{H}^+]^{2(j+1)} \cdot c_0^{u-2} + \\ + C_u^1 \cdot F \cdot G [\text{H}^+]^{(j+1)} \cdot c_0^{u-1} - F \cdot c_0^u = 0 \quad (23)$$

Aici s-a notat cu C_u^x ($x = 1, 2, 3, \dots, u$) combinările de u elemente luate câte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatorie.

Ecuația generală (23) se poate scrie pentru fiecare reacție de dublă hidroliză în parte și permite calcularea concentrației ionilor de hidrogen în funcție de parametri principali ai reacției.

Pentru cel mai simplu caz, cînd $t = u = v = w = j = 1$, așa cum este de ex. :



(unde BA este sarea parțial disociată provenită din acidul slab HA și baza slabă BOH), ecuația (23) devine o ecuație bipătrată obișnuită :

$$E [\text{H}^+]^4 + F \cdot G [\text{H}^+]^2 - F \cdot c_0 = 0 \quad (24)$$

Înlocuind :

$$y = [\text{H}^+]^2 \quad (25)$$

se obține :

$$E y^2 + F \cdot G y - F \cdot c_0 = 0 \quad (26)$$

a cărei rezolvare este :

$$y = \frac{F \cdot G}{2E} + \sqrt{\frac{F^2 \cdot G^2}{4E^2} + \frac{F \cdot c_0}{E}} \quad (27)$$

respectiv, înlocuind valorile E , F și G pentru acest caz :

$$y = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{BOH}}}{2K_{\text{BA}} K_{\text{HA}}} + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{4K_{\text{BA}}^2 K_{\text{HA}}^2} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{BOH}} c_0}{K_{\text{HA}}}} \quad (28)$$

și final se poate obține :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{y} \quad (29)$$

În anumite cazuri care se pot ivi în practică, într-o primă aproximație s-ar putea neglija primul termen din membrul drept al egalității (28) și al doilea termen de sub radical, obținîndu-se :

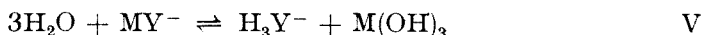
$$y = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{BOH}}}{2K_{\text{BA}} K_{\text{HA}}} \quad (30)$$

și :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{BOH}}}{2K_{\text{BA}} K_{\text{HA}}}} \quad (31)$$

adică s-ar obține o formulă similară cu formula pentru calculul aproximativ al concentrației ionilor de hidrogen în cazul hidrolizei sărurilor considerate total disociate, provenite din acizi slabi și baze slabe, în formula (31) figurînd însă și constanta de formare a sării BA parțial disociată!

Pentru reacția de hidroliză a unui complexon metalic de tipul MY^- (M fiind un cation trivalent, iar Y^{4-} fiind anionul acidului etilendiamin-tetraacetic) :



(unde $j = t = 3$ și $u = v = w = 1$), se obține ecuația trinomă :

$$E [\text{H}^+]^8 + F \cdot G [\text{H}^+]^4 - F \cdot c_0 = 0 \quad (32)$$

care este unul din cazurile ecuației trinome generale :

$$ax^{2m} + bx^m + c = 0. \quad (33)$$

Înlocuind :

$$y = x^m \quad (34)$$

respectiv :

$$y = [\text{H}^+]^4 \quad (35)$$

se obține din nou ecuația obișnuită de gradul II (26), care pentru cazul reacției (V) este :

$$y = \frac{3P_{\text{H}_2\text{O}}^3 K_{\text{M}(\text{OH})_3}}{2K_{\text{MY}^-}} + \sqrt{\frac{9P_{\text{H}_2\text{O}}^6 K_{\text{M}(\text{OH})_3}^2}{4K_{\text{MY}^-}^2} + \frac{9P_{\text{H}_2\text{O}}^3 K_{\text{M}(\text{OH})_3}^2 c_0}{K_{\text{MY}^-} K_{\text{H}_3\text{Y}^-}}} \quad (36)$$

Din valorile y calculate cu ajutorul egalității (36) se poate afla $[\text{H}^+]$ la echilibru, folosind egalitatea (35) :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[4]{y} \quad (37)$$

Înlocuind constantele din egalitatea (36) cu valorile corespunzătoare se vede că în primă aproximație se poate neglija primul termen din membrul drept al ecuației (36) și primul termen de sub radical, cînd se obține formula simplificată :

$$y = \sqrt{\frac{9P_{\text{H}_2\text{O}}^3 K_{\text{M}(\text{OH})_3} c_0}{K_{\text{MY}^-} K_{\text{H}_3\text{Y}^-}}} \quad (38)$$

respectiv, înlocuind această expresie în (37), se obține :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[4]{\frac{9P_{\text{H}_2\text{O}}^3 K_{\text{M}(\text{OH})_3} c_0}{K_{\text{MY}^-} K_{\text{H}_3\text{Y}^-}}} \quad (39)$$

Cu ajutorul formulei (39) s-au calculat datele din tabelul nr. 1 pentru hidroliza etilendiamintetraacetaților de Fe^{3+} și Al^{3+} . S-a considerat că FeY^- și AlY^- provin din disocierea totală a unei sări a acidului $\text{H}[\text{FeY}]$ și $\text{H}[\text{AlY}]$, cum este de ex. $\text{Na}[\text{FeY}]$ și $\text{Na}[\text{AlY}]$, adică s-a considerat numai hidroliza anionului complex FeY^- și AlY^- , provenit dintr-o sare cu cation nehidrolizabil. Cazul mai complex, al hidrolizei unor astfel de anioni, proveniți dintr-o sare cu cation hidrolizabil, cum sînt de ex. $\text{NH}_4[\text{FeY}]$ sau $\text{NH}_4[\text{AlY}]$, impune luarea în considerare și a hidrolizei acestui cation, fapt care va fi discutat într-o lucrare viitoare.

Tabelul nr. 1

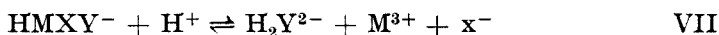
c_0	AlY^-		FeY^-	
	H^+	pH	H^+	pH
1	$6,77 \cdot 10^{-7}$	6,17	$2,29 \cdot 10^{-7}$	6,64
10^{-1}	$5,02 \cdot 10^{-7}$	6,30	$1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
10^{-2}	$3,02 \cdot 10^{-7}$	6,42	$1,29 \cdot 10^{-7}$	6,89
10^{-3}	$2,82 \cdot 10^{-7}$	6,55	$9,55 \cdot 10^{-8}$	7,02
10^{-4}	$2,14 \cdot 10^{-7}$	6,67	$7,25 \cdot 10^{-8}$	7,14

$K_{\text{AlY}^-} = 10^{16,13}$ [2], $K_{\text{FeY}^-} = 10^{25,1}$ [3], $K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 10^{19,18}$ [4], $K_{\text{Fe}[\text{OH}]_3} = 10^{22,15}$ [5]
și $K_{\text{Al}[\text{OH}]_3} = 10^{26,96}$ [5].

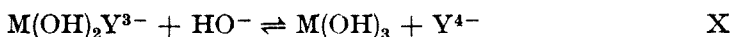
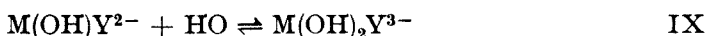
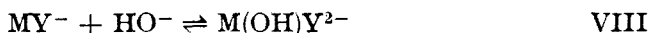
Din tabelul nr. 1 se vede că pH-ul soluțiilor complexonațiilor neutri de fier și aluminiu are valori aproape de neutralitate. Se mai observă că variația pH-ului acestor săruri în funcție de concentrație este foarte mică și anume pentru fiecare ordin de mărime pH-ul variază cu aproximativ 0,125 unități. Această proprietate [6] relevă faptul că complexonații amintiți, ca de altfel toți complexonații și mulți alți complecși, au proprietăți amfotere mai mult sau mai puțin accentuate. În cazul complexonațiilor de tipul MY^- , discutat mai sus, comportarea amfoteră poate fi înțeleasă prin reacțiile următoare :



și



în care anionul complexonat funcționează ca bază (U s a n o v i c i [7])
și



în care anionul complexonat funcționează ca acid [7].

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Chimia, fasc. 1, 29 (1964)
2. G. Schwarzenbach, A. Willi, Helv. Chim. Acta, **34**, 528 (1951).
3. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
4. R. Pribil, „Complexonii în chimia analitică”, Ed. Tehnică, București, 1961 (trad. l. cehă), pag. 61.
5. N. V. Axelrud, V. B. Spivakovskii, Ukrainski himiceskii jurnal, **25**, 14 (1959).
6. I. M. Kolthoff, *Der Gebrauch von Farbindicatoren. Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1926, pag. 45.
7. M. Usanovici, Jurnal Obșcei Himii, **9**, 182 (1939).

О ГИДРОЛИЗЕ ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАННЫХ СОЛЕЙ С ОБОИМИ
ГИДРОЛИЗУЕМЫМИ ИОНАМИ

(Р е з ю м е)

Рассматривается гидролиз частично диссоциированных солей, с обоими гидролизуемыми ионами (происходящими от слабых кислот и слабых оснований), как частный случай реакций двойного замещения.

Показывается общее уравнение [23] вычисления концентрации водородных ионов при гидролизе этих солей, и применяется эта формула при гидролизе нейтральных комплексонатов. Из приведенных в таблице N° 1 данных видно, что pH растворов нейтральных комплексонатов железа и алюминия изменяется очень мало в зависимости от pH начальной концентрации, факт, интерпретирующийся как признак способности этих комплексонатов, как и всех комплексонатов и других комплексов, действовать как амфолиты.

SUR L'HYDROLYSE DES SELS PARTIELLEMENT DISSOCIÉS, AVEC LES DEUX
IONS HYDROLYSABLES

(R é s u m é)

Les auteurs examinent l'hydrolyse des sels partiellement dissociés avec les deux ions hydrolysables (provenant d'acides faibles et de bases faibles), comme un cas particulier des réactions de double substitution.

On donne l'équation générale [23] du calcul de la concentration des ions d'hydrogène dans l'hydrolyse de ces sels et l'on applique cette formule à l'hydrolyse des complexonates neutres. D'après les données présentées dans le tableau 1, on peut constater que le pH des solutions de complexonates neutres de fer et d'aluminium est très peu modifié en fonction de leur concentration initiale, fait interprété comme un indice de la capacité de ces complexonates, comme d'ailleurs de tous les complexonates d'autres complexes, de fonctionner comme amphotytes.

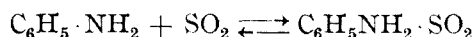
STUDIUL SISTEMULUI BIOXID DE SULF-ANILINĂ (III)

Izotermele de absorbție în soluție apoasă

de

GÉZA J. KULCSÁR și GYÖRGYI LENGYEL-SZABÓ

Într-o lucrare anterioară [1] am comunicat rezultatele obținute la studiul izotermelor de absorbție a bioxidului de sulf în anilină, iar într-o alta [2] determinarea căldurii de absorbție a reacției:



Avînd în vedere că folosirea anilinei singure, așa cum s-a dovedit din experiențele anterioare, prezintă dificultăți în aplicarea acestui absorbant în scopuri industriale — cu toate că cu ajutorul ei se poate realiza o extracție totală a bioxidului de sulf aflat în gaze, chiar într-o diluție mare — iar capacitatea de absorbție a apei este mică, s-au executat experiențe de absorbție folosind soluții apoase de anilină.

La executarea experiențelor s-a folosit aparatura din fig. 1, aplicînd un sistem de lucru continuu. Cantitatea de amestec de bioxid de sulf și aer, precum și compoziția acestuia s-a menținut la valorile dorite și constante cu ajutorul a două debitostate [3]. Bioxidul de sulf și aerul din buteliile de oțel **1** respectiv **1'** au trecut prin debitostatele **2**, **2'** și s-au amestecat în vasul **3**. Amestecul de gaz astfel obținut a intrat în vasul de absorbție **4**, aflat în ultratermostatul **5** și trecînd prin placa din sticlă poroasă **6** a barbotat printr-o cantitate de 150 ml soluție apoasă de anilină aflată în vasul **4**. Conținutul în bioxid de sulf al gazelor, atît înainte cît și după absorbție, s-a determinat cu ajutorul a trei vase de spălare, dintre care în **7** și **8** se găsea o soluție de $\text{J}_2 \frac{n}{10}$, iar în **9** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{n}{100}$. Vasele **10** și **11** sînt rezistențe compensatoare. Manipulînd în mod potrivit robinetele cu trei căi **12**, **13** și **14** s-au putut dirija gazele prin vasul de absorbție, sau prin ocolirea vasului de absorbție direct în vase de analiză sau în coș. Conținutul în bioxid de sulf al gazelor s-a determinat pe cale iodometrică.

Drept absorbant la cercetările noastre am folosit două soluții apoase de anilină de concentrații 3%, respectiv 9%. Într-o oră a trecut prin absorbant 5800 ml de amestec de gaz.

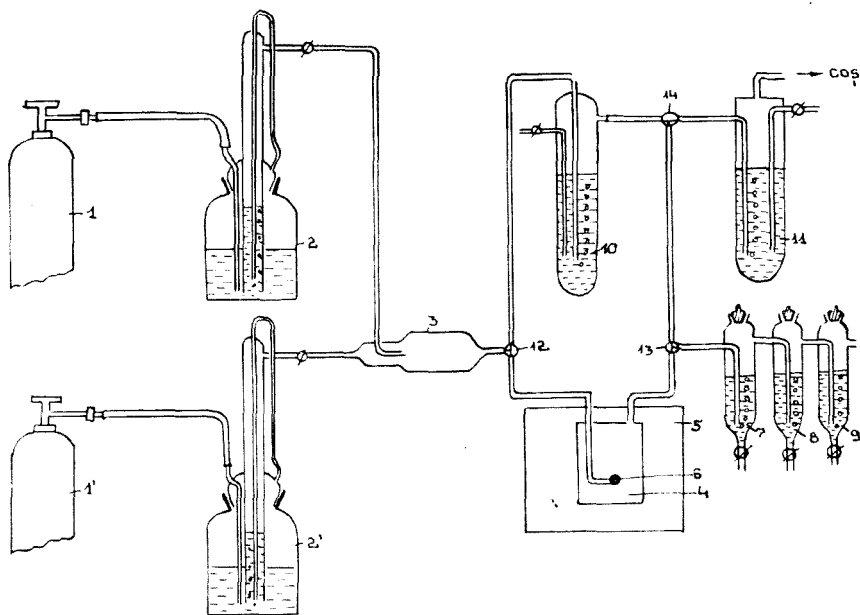


Fig. 1. Aparatura folosită la determinarea izotermelor de absorbție 1 — butelie cu bioxid de sulf; 1' — butelie cu aer; 2, 2' — debitostat; 3 — omogenizator; 4 — vas de absorbție; 5 — ultratermostat; 6 — placă de sticlă poroasă; 7, 8, 9 — vas spălător; 10, 11 — rezistență compensatoare; 12, 13, 14 — robinet cu trei căi.

Folosind soluția apoasă de anilină am urmărit izotermele de absorbție la temperaturile 25° , 40° și 60° , determinând gradul de absorbție în funcție de cantitatea totală de bioxid de sulf trecut prin vasul de spălare.

Tabelul 1 cuprinde datele referitoare la izoterma de absorbție la 25° , iar fig. 2 gradul de absorbție în funcție de bioxidul de sulf total trecut prin absorbant.

Tabelul 1
Izoterma de absorbție a bioxidului de sulf în soluție de anilină de 3%, la 25°C

SO_2 total trecut prin absorbant, în g	$[\text{SO}_2]$ inițial în gaze, în % vol.	$[\text{SO}_2]$ în gaze după absorbție, în % vol.	Gradul de absorbție, în %
1,9	14,48	0,29	98,0
4,5	22,53	0,99	95,6
6,0	22,53	3,09	86,3
7,7	22,77	6,88	69,8
9,2	17,04	9,00	47,2
10,1	14,29	9,75	31,8
11,4	14,29	10,99	23,1
13,1	12,08	10,39	14,0
15,0	12,04	10,46	13,1
16,3	12,04	10,52	12,6
17,1	12,04	10,68	11,3
20,0	12,31	11,05	10,2

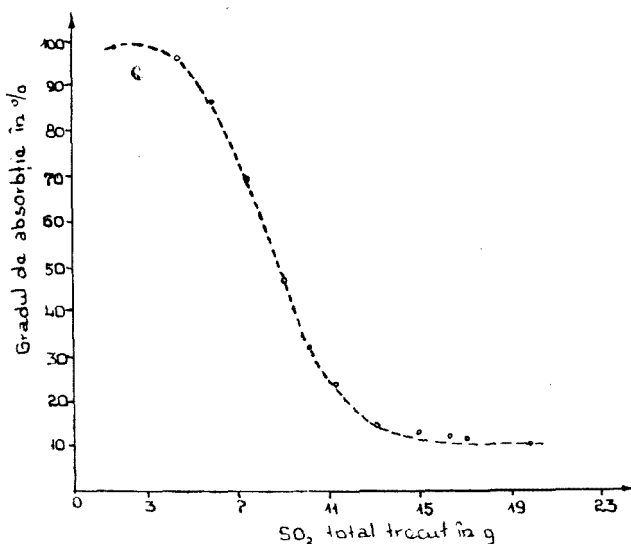


Fig. 2. Gradul de absorbție al soluției 3% de anilină la 25°C.

Tabelul 2 și fig. 3 se referă la experiențele executate cu soluție de anilină 3% și la temperatura de 40°.

Tabelul 2

Izoterma de absorbție a bioxidului de sulf în soluție de anilină 3%, la 40° C

SO ₂ total trecut prin absorbant, în g	[SO ₂] inițial în gaze, în % vol.	[SO ₂] în gaze după absorbție, în % vol.	Gradul de absorbție, în %
1,0	12,75	0,19	98,5
3,0	12,75	0,75	94,1
4,1	12,55	1,23	90,2
5,1	12,80	4,24	66,9
5,8	12,61	8,07	36,5
6,0	12,96	9,42	27,3
6,6	12,47	9,54	23,5
6,8	12,21	10,18	17,6
7,6	13,99	11,89	15,0
8,8	12,66	10,96	13,4
9,7	12,25	10,66	13,0
10,1	12,67	11,50	9,2
10,3	12,75	11,74	7,9

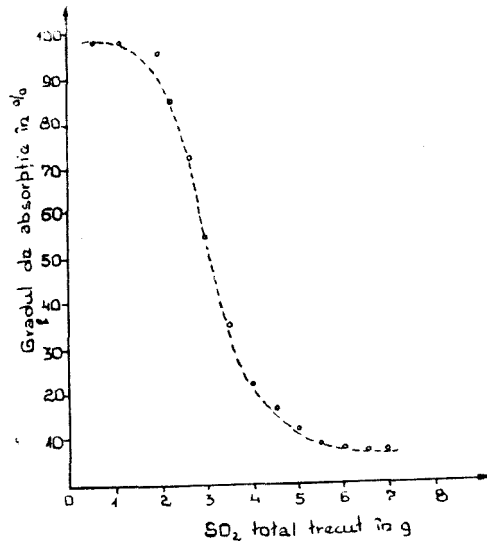


Fig. 3. Gradul de absorbție al soluției 3% de anilină la 40°C.

Tabelul 3 și fig. 4 cuprind datele referitoare la seria de experiențe executate la 60° cu o soluție de anilină de 3%.

Tabelul 3

Izoterma de absorbție a bioxidului de sulf în soluție de anilină 3%, la 60° C

SO ₂ total trecut prin absorbant, în g	[SO ₂] inițial în gaze, în % vol.	[SO ₂] în gaze după absorbție, în % vol.	Gradul de absorbție în %
0,6	10,79	0,03	99,7
1,2	10,79	0,09	99,2
2,0	11,98	0,53	95,6
2,3	13,51	2,01	85,1
2,7	13,58	3,75	72,4
3,0	13,24	6,00	55,0
3,5	13,18	8,47	35,7
4,0	13,61	10,57	22,3
4,5	12,87	10,67	17,1
5,0	12,68	11,04	12,9
5,5	12,47	11,35	9,0
6,0	12,93	11,81	8,7
6,5	12,16	11,20	7,9
7,0	12,39	11,38	8,2

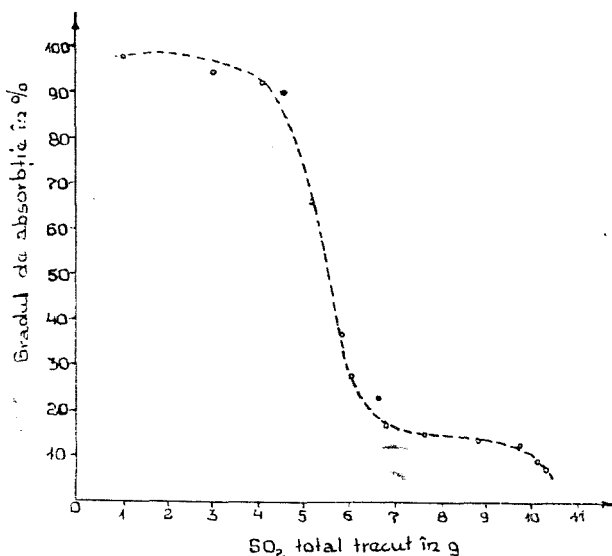


Fig. 4. Gradul de absorbție al soluției 3% de anilină la 60°C.

Tabelul 4 cuprinde rezultatele seriei de încercări executate cu o soluție de apă — anilină cu un conținut în anilină de 9%, la temperatura de 40°C.

Tabelul 4

Absorbția bioxidului de sulf în soluție de anilină de 9%, la temperatura de 40° C

SO ₂ total trecut prin absorbant, în g	[SO ₂] inițial în gaze, în % vol.	[SO ₂] în gaze după absorbție, în % vol.	Gradul de absorbție, în %
1,10	13,38	0,19	98,58
3,33	13,33	0,26	98,05
9,96	12,33	0,27	97,81

Rezultatele seriei de experiențe, efectuate cu soluția de anilină de 9% la temperatura de 60°, sînt cuprinse în tabelul 5.

Tabelul 5

Absorbția bioxidului de sulf în soluție de anilină de 9%, la temperatura de 60° C

SO ₂ total trecut prin absorbant, în g	[SO ₂] inițial în gaze, în % vol.	[SO ₂] în gaze după absorbție, în % vol.	Gradul de absorbție, în %
3,93	45,71	0,096	99,79
6,29	44,00	0,11	99,75
8,64	44,16	0,34	99,23
11,94	43,96	10,08	77,07
14,18	43,97	12,83	70,82
15,10	40,00	15,12	62,20
16,50	38,45	24,91	35,21
16,87	40,54	26,73	34,07

Concluzii. Din rezultatele celor cinci serii de experiențe se pot constata următoarele :

1. Până la un conținut în bioxid de sulf de 2 g al soluției de anilină de 3%, gradul de absorbție la toate cele trei temperaturi (25°, 40° și 60°) este peste 90%. Dacă se lucrează cu o soluție de 9% anilină, chiar după ce s-a captat de către soluția absorbantă 10 g de bioxid de sulf, conținutul rezidual de SO₂ în gaze purificate este numai de ordinul a câteva zecimi de procente, în cazul când inițial gazele au avut un conținut în SO₂ în jur de 13% și s-a lucrat la 40°, gradul de absorbție fiind peste 97%.

2. Concentrații mai mari în anilină ameliorează foarte mult atât capacitatea de absorbție a soluției cât și gradul de absorbție a acesteia. Gradul de absorbție, la soluția cu 3% anilină este peste 70% numai până când cantitatea de bioxid de sulf captat nu depășește 3 până la 7 g — în funcție de temperatură — în timp ce la soluția absorbantă de 9% anilină, chiar la temperatura de 60° gradul de absorbție este de 70% și după ce a intrat în vasul de absorbție 14 g de bioxid de sulf.

3. Cum este de așteptat, cu creșterea temperaturii capacitatea de absorbție a soluției de anilină scade, în schimb în prima fază a absorbției gradul de absorbție are valori mai mari — adică viteza de absorbție la temperaturi mai mari este mai mare. În cazul soluției de anilină de 3% gradul de absorbție la început, la 25° este de 98,0%, la 40° 98,5 și la 60° atinge valoarea de 99,7%.

Această constatare este sprijinită și de rezultatele obținute cu soluție de anilină de 9%. În acest caz, la 40°C gradul de absorbție este peste 98% până când absorbantul captează în jur de 3 g SO₂, în timp ce la 60° chiar după ce au fost captate — în condițiile noastre de experiență — 8 g SO₂, gradul de absorbție este peste 99%.

BIBLIOGRAFIE

1. G. J. Kulcsár, C. Makka y - Beke și I. Vodnár, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, Nr. 2, 163 (1960).
2. G. J. Kulcsár, I. Vodnár, S. Sánta, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, Nr. 2, 155 (1961).
3. G. J. Kulcsár, M. Kulcsár-Nováková, Studii Cercet. Chimie, (Cluj, 7, 119 (1956).

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД-АНИЛИН (III)

Абсорбционные изотермы в водном растворе

(Резюме)

Приводятся результаты опытов, проведенных с целью установления абсорбционных изотерм сернистого ангидрида в водных растворах анилина. Работа проводилась с 3% и 9% растворами анилина, в интервале 25°—60°.

Сделаны следующие заключения:

— степень абсорбции абсорбирующего раствора повышается почти пропорционально с его концентрацией в анилине;

— в первой фазе промывания с повышением температуры до 60°C повышается абсорбционная скорость. Промытые газы имеют конечное содержание сернистого ангидрида более пониженное, чем при более низких температурах.

ÉTUDE DU SYSTÈME BIOXYDE DE SOUFRE-ANILINE (III).

Les isothermes d'absorption en solution aqueuse

(Résumé)

Les auteurs présentent les résultats des expériences effectuées en vue d'établir les isothermes d'absorption du bioxyde de soufre dans des solutions aqueuses d'aniline. Durant les recherches ils ont travaillé sur des solutions respectivement à 3% et 9% d'aniline, à des températures entre 25° et 60°.

Les conclusions les plus importantes auxquelles ils sont parvenus sont les suivantes :

— le degré d'absorption de la solution absorbante croît à peu près proportionnellement à sa concentration en aniline ;

— dans la première phase du lavage, la vitesse d'absorption croît avec l'augmentation de température (jusqu'à 60°C), les gaz lavés ont un contenu final en bioxyde d'azote plus faible qu'aux températures plus basses.

DOZAREA MOLIBDENULUI PRIN TITRARE AMPEROMETRICĂ CU OXINĂ

de

FRANCISC MĂNOK și CRISTINA KOVÁCS

Pentru dozarea amperometrică a molibdenului au fost propuse mai ales reacții de precipitare. *Thanneiser* și *Willems* [1] urmăresc precipitarea molibdatului cu acetat de plumb pe cale amperometrică. Pe baza acestei reacții s-au elaborat mai multe variante de dozare a molibdenului, dintre care amintim lucrarea lui *Z. S. Muhina* [2] care descrie o metodă de dozare a molibdenului în oțeluri. Autorii susamintiți au folosit ca electrod indicator un electrod picător de mercur. *V. F. Toropova* și *G. Z. Srubinskaia* [3] urmăresc aceeași reacție cu un electrod indicator de platină rotativă la un potențial de $-0,8$ V (față de E. C. S.).

În afară de săruri de plumb s-au mai folosit ca reactivi de precipitare azotat mercurios și ferocianură de potasiu.

În lucrarea de față am studiat aplicarea 8-hidroxi-chinolinei la dozarea amperometrică a molibdenului.

Acest reactiv a fost propus pentru dozarea gravimetrică a molibdenului de către *G. Bălănescu* [4]. La pH 3,3–7,6, 8-hidroxichinolina (oxina) formează cu molibdați un precipitat galben, practic insolubil cu compoziția $\text{MoO}_2(\text{oxină})_2$.

Pentru elaborarea metodei amperometrice am urmărit mai întâi comportarea polarografică a ionului de molibdat și a oxinei în soluție tampon, compusă din acetat de sodiu și acid acetic, variind pH-ul soluției între 3,7–5,5. În aceste condiții ionul molibdat dă o undă polarografică bine definită cu potențial de semiundă aprox. $-0,65$ V (E.C.S.), curentul de difuziune fiind proporțional cu concentrația molibdatului. Curba polarografică are un platou de la $-0,8$ V pînă la $-1,3$ V (E.C.S.). În aceste condiții oxina are o undă de adsorbție slab formată, nefiind proporțională cu concentrația oxinei. Potențialul de semiundă a acestei unde este aprox. $-1,2$ V. (E.C.S.). Pentru determinarea polarografică a oxinei se recomandă o soluție de bază cu pH 9,2–10,5, în aceste condiții însă molibdatul nu se mai precipită cu oxină.

Pe baza acestor date am stabilit că titrarea se poate efectua aplicînd la electrodul indicator un potențial $-0,8-1,2$ V. (E.C.S.), urmărind variația concentrației de molibdat în cursul precipitării.

Modul de lucru. Titrările amperometrice le-am efectuat folosind un montaj simplu amperometric. Curentul de difuziune a fost măsurat cu un galvanometru cu spot luminos, avînd o sensibilitate 10^{-8} A/div. Ca electrod indicator s-a folosit un electrod picurător de mercur, iar ca electrod de referință un electrod de calomel saturat.

Soluțiile de molibdat s-au preparat din $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a., titrul soluțiilor fiind controlat gravimetric prin metoda lui Bălănescu. Titrarea s-a efectuat cu soluție de oxină în soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu, preparată din reactiv p.a. Drept soluție de bază s-a folosit o soluție de acetat de sodiu-acid acetic 0,1 mol, variînd proporția lor pentru a realiza soluții cu pH-uri diferite. Agitarea soluției și îndepărtarea oxigenului dizolvat s-a făcut prin barbotarea unui curent de gaz metan.

S-au făcut mai multe serii de determinări la diferite pH-uri.

Metoda directă. O curbă caracteristică de titrare este reprezentată în fig. 1. La începutul titrării curentul de difuziune scade brusc, cu toate că nu se formează încă precipitat. Punctul

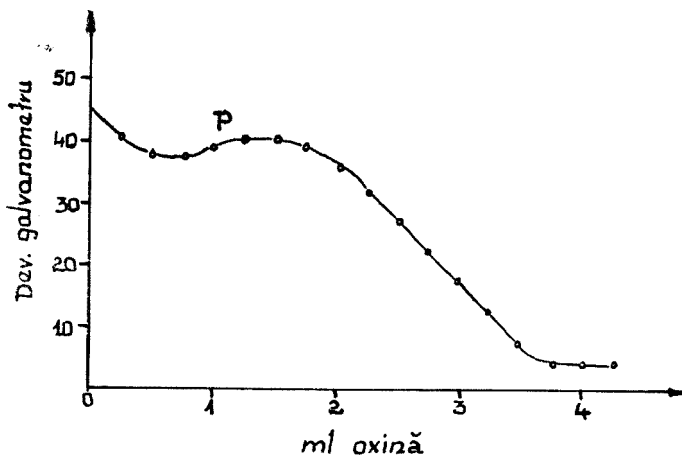


Fig. 1.

P indică apariția precipitatului. Curba devine lineară înainte de echivalență, iar la adăugarea în exces a reactivului curentul nu mai variază (curent rezidual). Punctul de echivalență se determină prin intersectarea porțiunii lineare a curbei cu dreapta care reprezintă curentul rezidual.

Pentru a explica scăderea bruscă a curentului de difuziune la începutul titrării, trebuie să presupunem că oxina în prezența unui exces mare de molibdat formează un complex, probabil cu o formă mai condensată, a acidului molibdenic. Mărind concentrația oxinei, această combinație solubilă se descompune și trece în MoO_2 (oxină)₂ greu solubilă.

Formarea precipitatului nu are loc instantaneu, de aceea după adăugarea reactivului trebuie să se aștepte aprox. două minute. S-a constatat că echilibrul se stabilește mult mai repede, dacă la soluția de analizat se adaugă alcool etilic, concentrația optimă fiind 25–30%.

Variația pH-ului în domeniul cercetat nu prezintă o influență însemnată asupra precipitării, atât forma curbei de titrare cât și precizia determinărilor rămânînd aceleași.

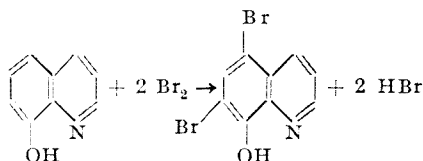
În tabelul 1 se dau câteva dintre rezultatele obținute prin metoda directă. Eroarea maximă deci nu depășește 1%.

Tabelul 1

Nr. crt.	Mo cîntărit mg	Mo găsit mg	Diferența mg	Diferența în %
1	43,18	42,83	-0,35	-0,8
2	28,77	28,84	+0,07	+0,03
3	23,99	24,13	+0,14	+0,6
4	19,19	19,17	-0,02	-0,1
5	14,40	14,45	+0,05	+0,3

Dacă concentrația molidbatului este mai mică decît 10^{-3} mol/l precipitatul se formează lent și erorile determinărilor devin mai mari.

Metoda indirectă. Precipitarea molidbatului cu oxină este completă și sub concentrația 10^{-3} mol/l dacă se încălzește soluția pînă la fierbere. Este deci posibilă dozarea unor cantități mai mici de molidben, printr-o metodă indirectă, adică prin determinarea excesului de oxină care rămîne în soluție după precipitarea molidbatului. Pentru dozarea oxinei folosim reacția de bromurare a acesteia:



Panetul de echivalență se poate determina amperometric, folosind un electrod vibrator de platină ca electrod indicator. Bromul apare în urma reacției dintre KBrO_3 și KBr , în mediu acid. Cînd în soluție apare un exces de brom, curentul de difuziune crește.

Dozarea indirectă se face în felul următor: se precipită molidbatul dintr-o soluție de acetat de amoniu 0,2 molar, încălzind soluția pînă la fierbere. După răcire, fără îndepărtarea precipitatului se adaugă acid clorhidric (pînă la o concentrație de aprox. 1 mol/0,5 g bromură de potasiu și excesul de oxină se titrează cu o soluție de bromat de potasiu. La electrodul indicator se aplică un potențial de 0,5 V (E.C.S.).

Cîteva rezultate obținute prin metoda indirectă sînt reprezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Mo cîntărit mg	Mo găsit mg	Diferența mg	Diferența în %
1	11,52	11,46	-0,06	-0,5
2	7,671	7,64	-0,031	-0,4
3	6,712	6,75	+0,042	+0,6
4	3,351	3,32	-0,031	-0,9
5	1,152	1,160	+0,008	+0,7

Prin această metodă se pot doza cantități mai mici de molidben, rezultatele fiind satisfăcătoare și atunci cînd concentrația molidbenului este de 10^{-4} mol/l.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Thanheiser și J. Willems, Arch. Eisenhüttenw. **13**, 73 (1939).
2. Z. S. Muhina, Zav. lab. **17**, 289 (1951).
3. V. F. Toropova și G. Z. Srubinskaia, Zav. lab. **19**, 421 (1953).
4. G. Bălănescu, Ann. Chim. appl. [2] **13**, 259 (1930).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА АМПЕРМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ
ОКСИНОМ

(Резюме)

Изучилось полярографическое поведение иона молибдата и 8-гидроксхинолина в буферном растворе уксусная кислота — ацетат натрия, используя как указательный электрод ртутный капельный электрод.

На основе полученных данных был выработан прямой метод амперметрического титрования молибдата оксином при предельной концентрации 10^{-3} м/л.

Был выработан не прямой метод определения молибдата при бромометрическом титровании избытка оксина ($KBrO_3 + KBr$ в кислотной среде). Точка эквивалентности определяется амперметрически, используя как указательный электрод вибраторный платиновый электрод.

Непрямым методом можно определить меньшие количества молибдена при предельной концентрации анализируемого раствора 10^{-4} м/л.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE PAR TITRAGE AMPÉROMÉTRIQUE À L'OXINE

(Résumé)

On a étudié le comportement polarographique de l'ion molybdate et de la 8-hydroxyquinoléine en solution tampon acide acétique — acétate de sodium, en utilisant comme électrode indicatrice une électrode-égouttoir de mercure.

D'après les résultats obtenus, on a élaboré une méthode directe du titrage ampérométrique du molybdate par l'oxine, la concentration limite étant de 10^{-3} m/l.

On a élaboré aussi une méthode indirecte de dosage du molybdate, en titrant l'excès d'oxine bromométrique ($KBrO_3 + KBr$ en milieu acide). Le point d'équivalence est déterminé empérométriquement, en employant comme électrode indicatrice une électrode-vibrateur de platine.

DESPRE CONDENSAREA o-NITROBENZALDEHIDEI
CU ANILINA (V)

de

Acad. IOAN TĂNĂSESCU, CECILIA ANGHEL și ALEXANDRU POPESCU

Anilina acționează asupra o-nitrobenzalhidei dând produși diferiți de condensare, în funcție de condensantul utilizat așa cum reiese din tabelul I.

În lucrarea de față s-au urmărit, prin analogie, produșii rezultați din acțiunea anilinei asupra o-nitrobenzalhidei, condensant fiind oxidul de fosfor.

Acțiunea POCl_3 asupra componentelor mai sus amintite, a mai fost încercată de I. Tănăsescu și M. Suci u [6], dar după mențiunea autorilor, în acest caz nu s-a izolat decât o-nitrobenzilidenanilina (I) alături de un produs neidentificabil.

Lucrând însă în alte condiții de temperatură ($-10+20^\circ$) și ulterior încălzire la 80° , se obține deasemeni o-nitrobenzilidenanilina (I) ce însoțește produsul principal în cazul de față, o-nitrobenziliden-derivatul 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (VI), substanță necunoscută în literatură și care prin scindare cu HCl conc. trece în 5-Cl-p-amino-C-fenilantranil (V).



[VI]

5-Cl-p-amino-C-fenilantranilul (V) se poate obține, fie pornind de la o-nitrobenzalhidă condensată cu anilina în prezența acidului acetic glacial, când se obține un produs amorf (probabil un polimer de constituție necunoscută) care cu HCl la fierbere se transformă în doi antranili (III, V), fie condensându-se 5-Cl-nitrobenzalhidă cu anilina, sub acțiunea ZnCl_2 anhidre [7].

p-Amino-C-fenilantranilii prezintă în general fluorescență verde în alcool și proprietăți puternic iritante (inflamarea gurii, a lobului urechii,

Tabelul 1

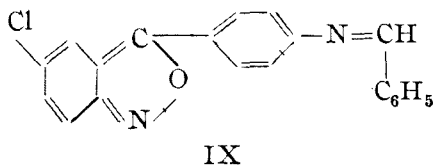
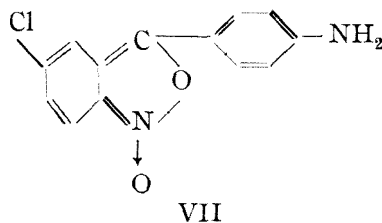
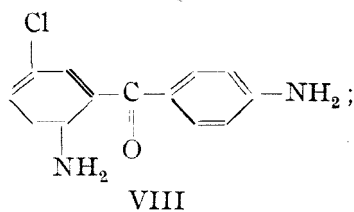
o-Nitrobenzaldehida	Anilina	Condensant.	Produsul de condensare	Bibliografie	Formula
„	„	H ₂ SO ₄	o-nitrobenziden-anilina	1	I
„	„	Cl ₂ Zn anhidra	o-nitro-p',p'' diamino-trifenilmetanul	2-3	II
			p-aminofenil-antranilul	„	III
			o-nitrobenziden-p-aminofenil-antranil	„	IV
„	„	acid acetic glacial	p-aminofenil-antranil	4	III
			5-Cl-p-amino-C-fenil-antranil	„	V
„	„	acid orto-fosforic.	o-nitro-p',p''-diaminotrifetilmetan	5	II

iritarea pielii) iar ca proprietăți chimice: se izomerizează în acridone (sub influența ac. sulfuric în prezența NaNO_2 după transformarea prin diazotare în p-clorantranil), trec în benzofenone prin reducere cu zinc, iar dacă funcția amină din para nu este blocată, dau benziliden derivați, acil-derivați etc.

Combi-nația noastră acuză fluorescență în alcool și proprietăți iritante, dar diminuate, de aceea s-a trecut la identificarea produsului, considerându-l un p-amino-C-fenilantranil.

Din datele analizei elementare de azot, s-ar putea presupune pentru combinația obținută două posibilități: fie existența 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (V) (sau a unui izomer de poziție halogenat), fie formarea unui Cl-N-oxo-p-amino-C-fenilantranil (VII) (exclus ulterior datorită faptului că prin fierbere în nitrobenzen produsul inițial rămîne nealterat).

Presupunându-se formarea unui p-amino-C-fenilantranil, s-a încercat o reducere la benzofenonă și de asemeni obținerea de derivați la funcția amină. Prin reducere cu Zn (ClNH_4 -apă) se obține o benzofenonă care acuză același punct de topire și analiză elementară de azot ca și 5-Cl-2,4'-diamino benzofenona (VIII) indicată în literatură [7], obținută la reducerea 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului. În schimb, încercarea de a obține un benziliden derivat cu benzaldehida (IX) conduce la produsul inițial ne-transformat.



Aceste fapte aparent contradictorii ne-au sugerat posibilitatea formării în timpul sintezei, a unui alt derivat și anume a o-nitrobenziliden-5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (VI).

Pentru a ne convinge de temeinicia acestei ipoteze, s-a sintetizat 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilul, prin metoda Secăreanu — Silberg [4], s-a condensat cu o-nitro-benzaldehida în alcool la fierbere, în care caz se obține o substanță cu p.t. 218—220°, care cu combinația rezultată în lucrarea de față (p.t. 219—220°), la proba p.t. a amestecului, nu arată depresiune. Rezultă din aceasta că, folosindu-se drept condensant POCl_3 se obține o-nitrobenziliden-derivatul 5-Cl-p-amino-C-fenil-antranilului, care prin reducere, trece în benzofenonă, în schimb având funcția amină din para blocată, nu poate da benziliden derivat cu benzaldehida.

Desigur, scindarea acestei combinații (VI) trebuie să conducă neapărat la 5-Cl-p-amino-C-fenilantranil. Aceasta s-a realizat, prin fierbere timp de 2 ore cu HCl conc., spălare cu eter cald, recristalizare din EtOH și cărbune, în care caz precipită o substanță galbenă cu p.t. 204–205° care cu 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilul (V) sintetizat prin metoda [4] nu arată depresiune. În felul acesta, se face dovada formării atât a 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (I) cât și a o-nitrobenziliden derivatului 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (VI), lămurindu-se și structura noului produs.

Concluzie. În lucrarea de față, se indică o nouă cale de obținere a 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (V) prin intermediul o-nitrobenziliden derivatului său (VI) necunoscut în literatură, condensant și clorurant fiind oxiclorigura de fosfor.

Partea experimentală

o-Nitrobenziliden derivatul 5-Cl-p-amino-C-fenilantranilului (VI).

10 g o-nitrobenzaldehydă se amestecă cu 16 g PCl₃ proa: făt distilată. Terciul se răcește la –8° și apoi se picură 10 g anilină, astfel ca temperatura să nu depășească +30°. Reacția este puternic exotermă cu degajare de HCl și imbrunirea amestecului. După introducerea anilinei (pîlnie picurătoare) se lasă totul la temperatura camerei 6 ore, apoi se adaptează vasului (balon cu gît larg) un refrigerent lung de aer și se ține în etuvă la 75° timp de 12 ore. După răcire (produsul pare eleificat) se neutralizează cu Na₂CO₃ 2n (pH = 8–9) adăugându-se câteva bucăți de gheață. Prin neutralizare masa se întărește. Se filtrează, se usucă. Produs brut 12 g. Pentru purificare s-a lucrat astfel:

- solvire în benzen (uscare pe CaCl₂) și adsorbție pe oxid de aluminiu – eluant CH₃OH,
- antrenare cu vapori de apă (distilă I) rămînînd neantrenat produsul (VI),
- fierberea produsului brut cu HCl 2n (1'), precipită clorhidratul care prin alcalinizare pune în libertate baza (VI).

Cel mai bine se lucrează însă astfel:

- produsul brut, după neutralizare, se supune unei extracții cu benzen. Acesta se usucă, se concentrează la volum mic.

Rezidul astfel obținut se recristalizează din benzen – EtOH 1/3. Prin răcire depune o substanță galbenă cu fluorescență verde în alcool. După trei recristalizări (cărbune), se obține substanța (VI) cu p.t. 219–220°.

C₁₉H₁₁O₃N₃Cl (365,7) Calculat N% 11,12, găsit N% 11,13, 11,24.

Fierbere în nitrobenzen (VIII).

0,3 g substanță și 13 ml nitrobenzen se fierb pe sită timp de 6 ore. Nitrobenzenul se antrenează cu vapori de apă. Produsul neantrenat are fluorescență verde în alcool. După recristalizare, punctul de topire este identic cu al substanței inițiale (219°).

5-Cl-2-4'-diaminobenzofenona (VII).

0,5 g (VI) se tratează cu 25 ml apă fierbinte. Se adaugă 3,7 g Zn pulbere, 0,25 g ClNH₄ și 13 ml etanol. Se fierbe energic 2 ore. Prin răcire depune un clei galben, foarte solubil în etanol.

S-a recristalizat din etanol/apă (2 : 1). Se obține un precipitat galben-deschis, pufoș, p.t. 148°.

C₁₃H₁₁ON₂Cl (246,7) Calculat N% 11,36; găsit N% 11,42.

Încercare de obținere a benziliden-(IX)-derivatului cu p.t. 219—220°.

0,15 g substanță (VI) se fierbe cu 12 ml. etanol, apoi se adaugă 0,2 g benzaldehidă. Încălzire pe baie de apă circa 10'. Soluția se filtrează fierbinte. Prin răcire depune un precipitat galben cu p.t. 218—219° (substanța inițială nereacționată).

5-Clor-p-amino-C-fenilantranil (V).

0,15 g (VI) se fierb cu 10 ml. HCl conc. timp de 3 ore. După răcire se filtrează pe o pilnie cu frită, se spală cu eter cald pentru îndepărtarea o-nitrobenzalhidei, se suspendă în apă și se alcalinizează (pH = 8). Precipitatul filtrat și uscat e recristalizat din etanol. P.t. 204—205°.

5-Clor-p-amino-C-fenilantranilul (V) s-a obținut prin metoda [4].

5-Clor-2,4'-diaminobenzofenona (VIII) s-a obținut prin metoda [7].

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, [4] **39**, 1718 (1926).
2. E. Renouf, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 1305 (1883).
3. I. Tănăsescu, A. Silberberg, Bull. Soc. chim. France, [4] **51**, 1357 (1932).
4. S. Secăreanu, A. Silberberg, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1777 (1936).
5. I. Tănăsescu, C. Anghel și H. Mantsch, Studii cercet. chimie, Cluj, **1 XII**, 77 (1962).
6. I. Tănăsescu, M. Suciu, Bull. soc. chim. France, [5] **4**, 245 (1937).
7. I. Tănăsescu, M. Suciu, Bull. soc. chim. France, [5] **3**, 1753 (1936).

О КОНДЕНСАЦИИ o-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДА С АНИЛИНОМ (V)

(Резюме)

Указывается новый метод получения 5-Cl-p-аминофенилантранила (V), посредством своего o-нитробензилденпроизводного (VI), незнакомого в литературе, полученного действием анилина на o-нитробензальдегид, в присутствии POCl₃, который обладает конденсирующим и хлорирующим действием в данном случае. Расщепление соединения (VI) при кипении в концентрированной HCl позволяет получение (V). Строение соединения (VI) доказалось получением этого соединения прямым синтезом, исходя из (V) обработкой o-нитробензальдегидом.

SUR LA CONDENSATION DU o-NITROBENZALDÉHYDE PAR L'ANILINE (V)

(Résumé)

On indique un nouveau moyen d'obtention du 5-Cl-p-amino-c-phénylanthranyle (V) par l'intermédiaire du o-nitrobenzylidène de son dérivé (VI), inconnu dans la littérature, résultant de l'action de l'aniline sur o-nitrobenzaldéhyde, en présence de POCl₃, condensant et chlorurant dans le cas présent. La scission du produit (VI) en HCl conc. à l'ébullition permet l'obtention du produit (V). La preuve de la constitution du produit (VI) a été faite en obtenant aussi ce produit par synthèse directe à partir de (V), par traitement avec o-nitrobenzaldéhyde.

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (III)

Determinarea cu radioizotopi a echilibrului presiune superficială —
presiune hidrostatică

de

E. CHIFU și L. ONICIU

1. În două lucrări anterioare [1, 2] au fost prezentate rezultatele cercetărilor întreprinse asupra fenomenului de scurgere a soluțiilor de substanțe tensioactive, prin canale capilare deschise, sub acțiunea propriei lor presiuni superficiale, în condițiile unei presiuni hidrostatice opuse.

Folosind talcul drept indicator al scurgerii superficiale, s-a arătat că între presiunea superficială $\sigma_0 - \sigma$ a soluțiilor și presiunea hidrostatică opusă, la care se anulează transportul „superficial”, există o dependență liniară :

$$\sigma_0 - \sigma = k(h + h')d g$$

sau :

$$P_s = k(P_h + P'_h)$$

unde $(h + h')d g$ este bariera hidrostatică pe care trebuie să o învingă soluția (vezi fig. 1) iar k un coeficient caracteristic geometriei canalului de scurgere.

În prezenta lucrare fenomenul a fost studiat folosind drept indicator al scurgerii radioizotopul ^{32}P .

2. *Dispozitivul experimental* a fost cel utilizat și în lucrările anterioare cu modificările impuse de tehnica metodei radioizotopilor (fig. 1). Soluția de substanță tensioactivă, conținută în vasul 1, a fost marcată cu $Na_2H^{32}PO_4$, realizându-se o activitate de aproximativ $10\mu C$, concentrația analitică a fosfatului disodic din soluție fiind de ordinul $10^{-7}M$. Scurgerea soluției tensioactive marcate, din vasul 1 în vasul 2 — care conținea apă pură — prin canalele C , a fost surprinsă cu ajutorul unui contor Geiger-Müller GM , cu fereastră de mică, plasat perpendicular pe garnitura capilară și conectat la un Messplatz „Vakutronik”. Între vasul 1 și contor s-a inter-

calat o placă de plexiglas, dublată de o foaie de aluminiu E , pentru a ecrana radiațiile provenite de la soluția marcată din vasul 1. Suportul S_1 era pus în legătură cu un mecanism de ceasornic, care permitea deplasarea, cu viteză constantă, a vasului 1 pe verticală. Denivelarea hidrostatică $h + h'$, la care se amorsează transportul superficial — plecând

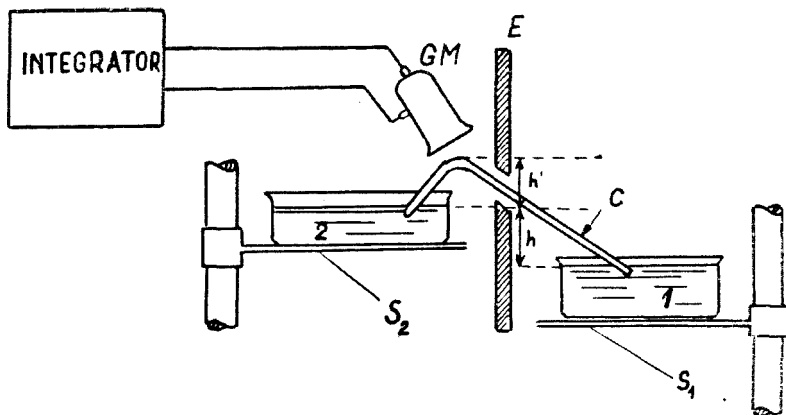


Fig. 1

de la diferențe mari de nivel — a putut fi reperată cu microscopul orizontal, blocând mecanismul de ceasornic în momentul când activitatea indicată de integratorul de pulsuri înregistra o creștere bruscă.

Determinările s-au efectuat pe patru garnituri capilare, realizate ca și în lucrările precedente prin sudarea în lungime a unor baghete de sticlă de diferite dimensiuni. Rezultatele obținute cu două din aceste garnituri, folosind talcul drept indicator superficial, au fost deja publicate [1, 2]; aceasta ne-a permis compararea metodelor — a „talcului” și a „radioizotopilor” — precum și studiul reproductibilității fenomenului.

S-a cercetat scurgerea soluțiilor apoase de alcool butilic (0,028–0,561 M), alcool amilic (0,0092–0,129 M), acid propionic (0,469–1,875 M) și acid capronic (0,0159–0,0634 M).

Discuția rezultatelor. În figura 2 se redau rezultatele obținute cu garnitura capilară la care determinările cu talc (vezi [1]) au indicat pentru panta dreptei $P_s - P_h$ valoarea $9,9 \cdot 10^{-3}$ cm. Se observă că folosirea radioizotopului ^{32}P drept indicator al scurgerii conduce la un coeficient unghiular practic neschimbat: $10,4 \cdot 10^{-3}$ cm.

În mod asemănător, pentru garnitura capilară „b” (vezi [2]), panta determinată cu talc a fost $12,4 \cdot 10^{-3}$ cm, în timp ce înregistrările cu radioizotopi indică $11,9 \cdot 10^{-3}$ cm (dreapta a fig. 3), respectiv $12,2 \cdot 10^{-3}$ cm (dreapta b fig. 3) pentru două serii de măsurători.

Întrucât în cazul determinărilor cuprinse în fig. 3 vârful garniturii de baghete a fost ridicat peste nivelul apei din vasul 2, apare bariera hidro-

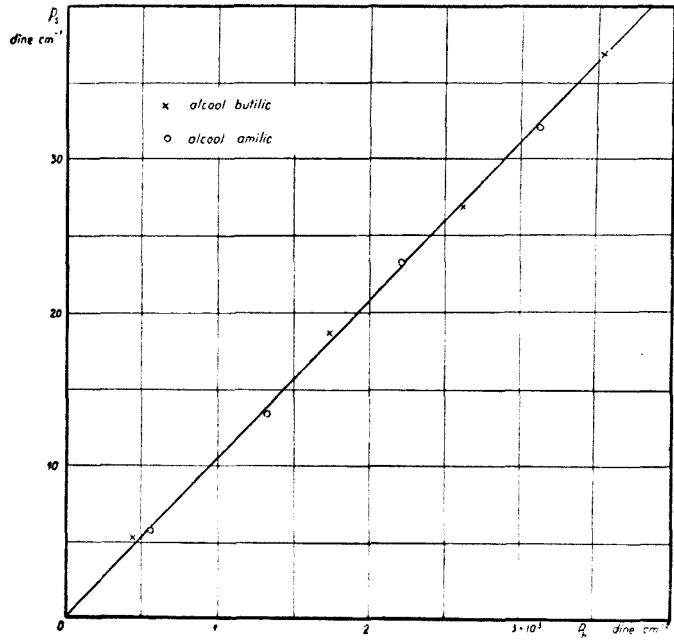
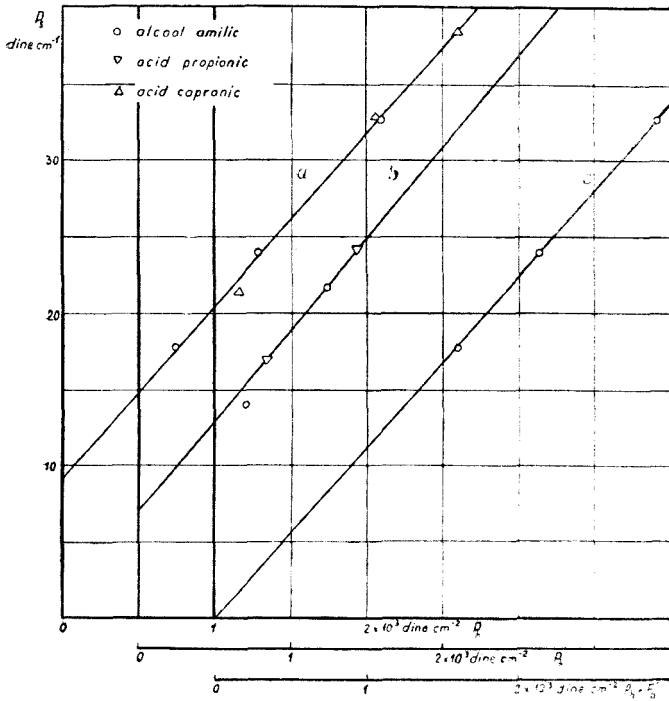


Fig. 2. →



← Fig. 3.

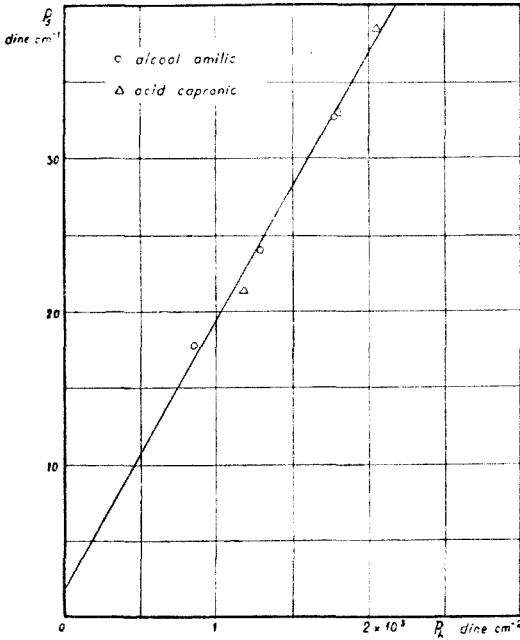


Fig. 5

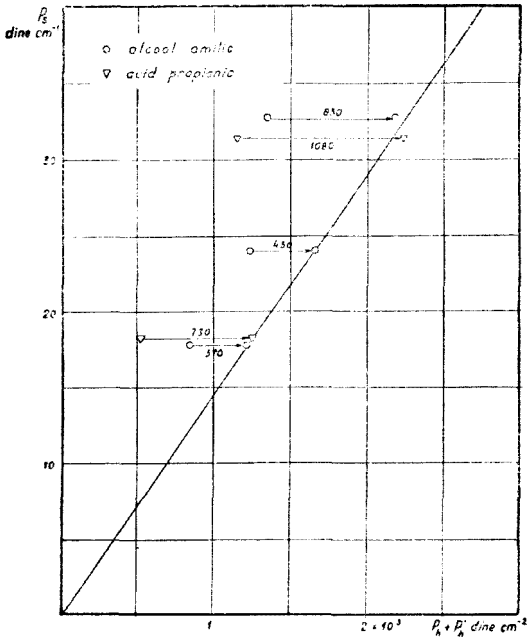


Fig. 4

statică suplimentară $h'd g$ și în consecință dreptele a și b, în reprezentare $P_s - P_h$ prezintă ordonată la origine. Reprezentarea în coordonate $P_s - (P_h + P'_h)$ pentru determinările cu alcool amilic cuprinse în dreapta a conduce la dreapta c, care trece prin origine și are panta $11,2 \cdot 10^{-3}$ cm; remarcăm că o ușură scădere a coeficientului unghiular în reprezentare $P_s - (P_h + P'_h)$ s-a obținut de obicei și la utilizarea talcului [2].

În fig. 4 s-au înscris rezultatele măsurătorilor pentru o garnitură capilară a cărei pantă se găsește $14,5 \cdot 10^{-3}$ cm. Pentru a evidenția mai bine rolul barierei hidrostatice suplimentare, de data aceasta, s-au ales intenționat valori mult diferite pentru h' și nu aproximativ constante ca în majoritatea cazurilor. În coordonate $P_s - P_h$ punctele experimentale au o dispersie pronunțată și, la prima vedere, nu este cu puțință sesizarea vreunei regularități. Numai în reprezentare $P_s - (P_h + P'_h)$ se capătă dependența liniară. Pe figură, perechile de puncte (corespunzătoare reprezentărilor $P_s - P_h$, respectiv $P_s - (P_h + P'_h)$) sînt unite prin săgeți orizontale în dreptul cărora sînt înscrise valorile experimentale P'_h .

În sfîrșit, în fig. 5 s-au reprezentat punctele $P_s - P_h$ căpătate cu o garnitură capilară la care panta se găsește $18,5 \cdot 10^{-3}$ cm.

Prelucrarea rezultatelor experimentale obținute cu metoda radioizotopilor, conduce la o eroare relativă de circa 2%, față de 5% în cazul talcului.

Concluzii. Cercetarea experimentală a echilibrului presiune superficială — presiune hidrostatică opusă, ce corespunde la amorsarea transportului soluțiilor tensioactive sub acțiunea presiunii lor superficiale, prin canale capilare deschise, se abordează întrebându-se drept indicator al scurgerii radioizotopul ^{32}P . În acest mod, cu ajutorul unei metodici experimentale obiective, se verifică rezultatele obținute anterior, când s-a folosit talcul ca indicator, și s-a urmărit anularea transportului superficial, deci atingerea echilibrului din celălalt sens.

Se confirmă dependența liniară a presiunii superficiale de presiunea hidrostatică opusă la care se amorsează sau se anulează transportul soluției.

Se regăsesc, cu o bună aproximație, valorile coeficienților de proporționalitate k (geometrici) pentru garnituri capilare de diferite dimensiuni.

Precizia determinărilor cu radioizotopi ($\pm 2\%$) se constată a fi mai bună decât în cazul talcului ($\pm 5\%$).

BIBLIOGRAFIE

1. E. Chifu și I. Cădăriu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. I, fasc. 2, *Chemia*, 19–24 (1961).
2. E. Chifu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. *Chemia*, fasc. 1, 49–56 (1963).

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (III)

Определение равновесия поверхностное давление — гидростатическое давление радиоизотопами

(Резюме)

Изучается экспериментально равновесие между поверхностным давлением и противоположным гидростатическим давлением, в случае стока поверхностноактивных растворов под их собственным поверхностным давлением, через открытые капиллярные каналы.

Используя в качестве индикатора стока радиоизотоп ^{32}P в виде $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$, которым маркируются поверхностноактивные растворы, подтверждаются проведенные ранее в этом направлении исследования [1, 2].

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

Détermination par des radio-isotopes de l'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique

(Résumé)

Les auteurs ont étudié expérimentalement l'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique opposée, dans le cas de l'écoulement des solutions tensioactives, sous leur propre pression superficielle, par des canaux capillaires ouverts.

En employant comme indicateur de l'écoulement le radio-isotope ^{32}P , sous forme de $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$, avec lequel on marque les solutions superficiellement actives, on a pu confirmer les recherches effectuées antérieurement dans cette direction [1, 2].

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (IV)

Hidrodinamica scurgerii împotriva presiunii hidrostatice

de

R. DEUTSCH și E. CHIFU

1. Soluțiile de substanțe tensioactive se pot scurge în spre solventul pur — prin canale capilare deschise — chiar împotriva unei presiuni hidrostatice opuse.

Experimental s-a constatat — folosind drept indicator superficial talcul [1—2] și radioizotopii [3] că între presiunea superficială P_s a soluțiilor și presiunea hidrostatică opusă P_h care anulează transportul superficial, există o dependență lineară :

$$P_s = k \cdot P_h$$

coeficientul de proporționalitate k avînd dimensiunea unei lungimi.

Această relație a fost justificată [1] pe baza egalității dintre forța superficială și cea hidrostatică, în condiții de echilibru. În adevăr, dacă l este perimetrul de-a lungul căruia acționează presiunea superficială $\sigma_0 - \sigma$, σ_0 fiind tensiunea superficială a solventului pur și σ cea a soluției, forța superficială valorează :

$$(\sigma_0 - \sigma) \cdot l$$

iar forța hidrostatică este :

$$hdg \cdot s$$

unde h este denivelarea hidrostatică și s secțiunea firului lichid (din canalul capilar deschis). Transferul superficial se oprește cînd :

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

În prezenta lucrare se abordează din punct de vedere hidrodinamic problema scurgerii soluțiilor sub acțiunea presiunii lor superficiale, împotriva presiunii hidrostatice opuse. Metoda se aplică pe modelul unui

strat subțire de lichid situat pe un plan solid înclinat. Lichidul curge datorită gradientului tensiunii superficiale într-un sens, dar este solicitat simultan de către presiunea hidrostatică în sens învers (datorită înclinării planului). În acest fel se reușește să se calculeze :

— viteza de curgere a lichidului în funcție de distanța de la suprafața plană și, în mod corespunzător :

— viteza stratului superficial și condiția de anulare a vitezei acestui strat,

— debitul total de lichid (în cele două sensuri) și condiția debitului total nul, ca și alte particularități ale scurgerii la denivelări hidrostactice diverse.

2. Se presupune că pe un plan solid înclinat se găsește un strat subțire de lichid având grosimea δ . Axa Oy a sistemului de coordonate se alege perpendicular pe acest plan, axa Ox este orientată în direcția pantei maxime, iar axa Oz leagă punctele situate la același nivel.

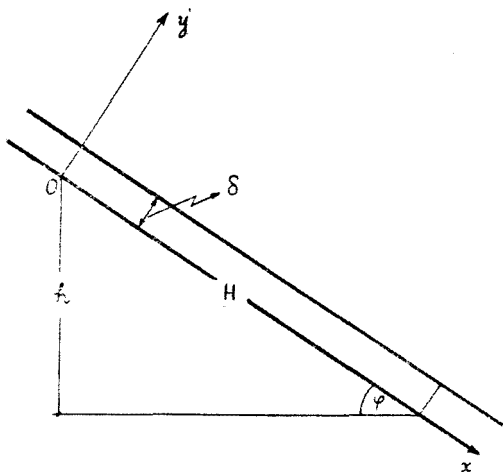


Fig. 1.

La înălțimea corespunzătoare lui $x = 0$ se găsește solventul pur iar la $x = H$ soluția de substanță superficial activă. Se consideră că densitatea solventului și cea a soluției (suficient de diluate) sînt puțin diferite și deci în domeniul $0 < x < H$ densitatea amestecului poate fi considerată constantă. Se admite că de-a lungul planului numai concentrația depinde sensibil de x și, în mod corespunzător, tensiunea superficială $\sigma = \sigma(x)$, în cazurile limită valorînd :

$$\sigma(0) = \sigma_0; \quad \sigma(H) = \sigma$$

În orice moment $\sigma(0)$ și $\sigma(H)$ sînt constante, ceea ce se poate realiza cu ajutorul unor rezervoare corespunzătoare.

Suprafața superioară a stratului lichid este în contact cu atmosfera. Rezultă că presiunea p exercitată asupra acestei suprafețe este practic constantă și independentă de x :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Totuși, pentru a da o rezolvare mai generală problemei, se va ține cont de condiția (1) numai la transcrierea rezultatelor noastre pentru cazuri concrete.

De asemenea, deoarece grosimea stratului este neglijabilă față de dimensiunile lui în direcția axei ox pe de o parte, datorită simetriei după oz pe de altă parte, se poate presupune că :

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0$$

Considerînd $\sigma(0) \neq \sigma(H)$, se va admite că în domeniul $0 < x < H$ există un gradient al tensiunii superficiale :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} \neq 0$$

care determină componenta tangențială a tensiunii :

$$P_{\sigma x} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

Existența tensiunii $P_{\sigma x}$ implică condiția la limită :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \tau_1 \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)_{y=\delta} \quad (2)$$

unde v_x este componenta x a vitezei hidrodinamice, iar τ_1 coeficientul de vîscozitate al lichidului.

În sfîrșit, viteza lichidului fiind evident nulă la suprafața planului solid, o altă condiție la limită se scrie :

$$(v_x)_{y=0} = 0 \quad (3)$$

Ecuția de curgere Navier-Stokes pentru lichidul necompresibil, în presupunerea că regimul staționar este stabilit, are forma cunoscută :

$$\tau_1 \Delta \vec{v} - \text{grad } p + \vec{f} = 0 \quad (4)$$

unde \vec{f} este forța care acționează pe unitatea de volum.

La aplicarea acestei ecuații în cazul dat, se va ține cont de următoarele considerații :

Suprafața superioară a stratului lichid are o formă definită de condițiile (1) și (2). Ea nu trebuie să fie neapărat plană și deci grosimea δ a stratului are o valoare medie caracteristică. Deoarece însă $\delta \ll H$ este evidentă inegalitatea :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (5)$$

De altă parte, admițînd că viteza nu variază cu z , respectiv că stratul lichid are lățime indefinită, se poate scrie :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 0 \quad (6)$$

Din simetria problemei mai rezultă :

$$\vec{f}_y = \vec{f}_z = 0 \quad (7)$$

Pentru a da răspuns la chestiunile puse de experiență, ne vom limita la cazul cînd :

$$\vec{v}_y = \vec{v}_z = 0$$

În rezultat, se va analiza deci scurgerea unui strat subțire de lichid aflat pe o suprafață plană, în direcția pantei maxime a acestei suprafețe, considerînd deocamdată :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \varphi(x); \quad f_x = f_x(x) \quad (8)$$

Ținînd cont de (5), (6), (7) și (8) ecuația Navier-Stokes (3) devine :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{\partial p}{\partial x} + f_x = 0 \quad (9)$$

Introducînd condițiile la limită (2) și (3) soluția ecuației (9) este :

$$v_x = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \delta + f_x \cdot \delta \right) y + \frac{1}{2\eta} \left(\frac{\partial p}{\partial x} - f_x \right) y^2 \quad (10)$$

3. Discuția soluției (10) este relativ simplă dacă se fac următoarele presupuneri, acceptabile din punct de vedere fizic :

— gradientul tensiunii superficiale este constant :

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{H} \quad (11)$$

— presiunea atmosferică este aceeași de-a lungul planului înclinat, adică este valabilă condiția (1),

— deoarece scurgerea se petrece pe un plan înclinat, forțele de volum se pot identifica cu cele gravitaționale :

$$f_x = d \cdot g \cdot \sin \varphi = \frac{hdg}{H} \quad (12)$$

Înlocuind (11), (1) și (12) în ecuația (10) se capătă :

$$v_x = \frac{1}{\eta H} (\sigma - \sigma_0 + hdg \cdot \delta) y - \frac{1}{2\eta H} \cdot hdg \cdot y^2 \quad (13)$$

relația care descrie felul cum variază viteza de curgere a lichidului cu distanța y în interiorul stratului subțire de lichid de grosime δ .

4. Din ecuația (13) rezultă imediat valoarea v_s a vitezei stratului superficial :

$$v_s = (v_x)_{y=\delta} = \frac{1}{\eta H} (\sigma - \sigma_0) \delta + \frac{1}{2\eta H} \cdot hdg \cdot \delta^2 \quad (14)$$

Transferul superficial al soluției de substanță tensioactivă încetează evident când $v_s = 0$, de unde se capătă :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{2} \cdot hdg \quad (15)$$

relație de formă identică cu cea dedusă anterior din egalitatea forțelor superficială și hidrostatică.

Condiția pusă la deducerea ecuației (15) :

$$v_s = 0$$

corespunde situației realizate în experiențele noastre cu talc și cu radioizotopi. În adevăr, s-a urmărit fie încetarea mișcării firelor de talc măbind progresiv valoarea denivelării h , fie amorsarea transportului superficial micșorându-l continuu pe h .

Faptul că în ecuația (15) nu intervine unghiul de înclinare al planului clid (fig. 1) este în acord cu observațiile experimentale (motiv pentru are în lucrările anterioare el nu a fost luat în considerație).

În ecuația (15) apare coeficientul de proporționalitate $\delta/2$ caracteristic geometriei sistemului (capilar). Acest coeficient nu trebuie să depindă de proprietățile soluției cercetate, ceea ce este de asemenea în acord cu rezultatele experimentale.

În ceea ce privește valoarea factorului geometric, coincidența face ca atunci când stratul lichid are secțiuni triunghi isoscel (sau echilateral), model apropiat de cazul nostru experimental :

$$\frac{s}{l} = \frac{\delta}{2}$$

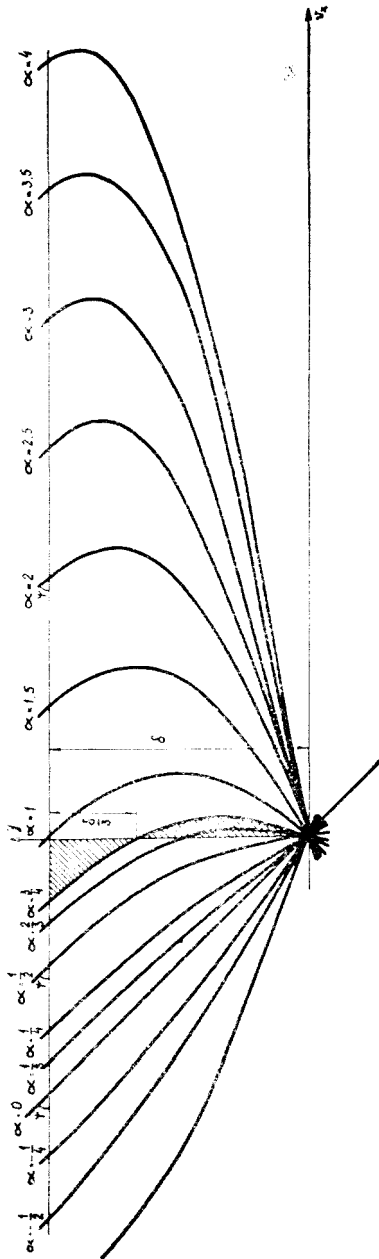
unde δ este înălțimea triunghiului și l baza sa. Deoarece pe baza modelului studiat din punct de vedere hidrodinamic chestiunea factorului geometric din experiențele noastre nu poate fi rezolvată definitiv, asupra ei se va reveni într-o lucrare viitoare. Important este faptul că și pe baza ecuațiilor hidrodinamice se regăsește dimensiunea lineară și ordinul de mărime al factorului de proporționalitate dintre presiunea superficială și presiunea hidrostatică la care se oprește scurgerea soluției.

5. Ecuația (13) :

$$v_x = \frac{1}{\tau H} (\sigma - \sigma_0 + hdg\delta)y - \frac{1}{2\tau H} \cdot hdg \cdot y^2$$

descrie familia de parabole caracteristice vitezei de curgere a stratului lichid de pe planul înclinat. Aceste parabole trec prin originea axelor $v_x = y$ și au aceeași pantă pentru $y = \delta$:

$$\psi = \arctg \frac{\sigma - \sigma_0}{\tau H}$$



În fig. 2 se reprezintă parabolele luînd drept parametru :

$$z = \frac{hdg}{2\tau H} \quad (16)$$

și considerînd arbitrar $\psi = 45^\circ$.

Discuția ecuației (13) — respectiv a fig. 2 — conduce la următoarele rezultate.

Dacă $h=0$, adică scurgerea lichidului are loc pe planul orizontal, stratul superficial se deplasează în direcția lui σ crescător (adică a scăderii presiunii superficiale). El antrenează prin vîscozitate și straturile inferioare de lichid. Viteza de curgere variază linear cu y :

$$v_x = - \frac{\sigma_0 - \sigma}{\tau H} \cdot y; \quad (z = 0) \quad (17)$$

Imediat ce denivelarea hidrostatică începe să crească ($h > 0$), curentului „superficial” (provocat de presiunea superficială) i se opune curentul „hidrodinamic” de sens invers*, corespunzător diferenței de nivel h .

Scriînd ecuația (13) sub forma :

$$v_x = \left(- \frac{\sigma_0 - \sigma}{hdg} + \delta \right) \frac{hdg}{\tau H} \cdot y - \frac{hdg}{2\tau H} y^2 \quad (18)$$

se vede ușor că atîta timp cît :

$$h \leq \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} \right|; \quad (z \leq 1/2) \quad (19)$$

stratul superficial continuă să antreneze cu sine întregul lichid.

Numai în momentul cînd :

$$h > \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} \right|; \quad (z > 1/2) \quad (20)$$

curentul „hidrodinamic” devine atît de intens încît se produce o adevărată stratificare : un strat „superficial” de grosime Δ se mișcă în spre solventul

* Termenii „superficial” și „hidrodinamic” au un caracter convențional; ei se referă la sensurile diferite de curgere.

pur, în timp ce restul (adică stratul „hidrodinamic”) curge în sens invers, spre soluție. Deoarece între cele două straturi trebuie să existe o suprafață imobilă la nivelul $y = y_0$, grosimea Δ a stratului „superficial” se calculează punând în ecuația (18) condiția :

$$(v_x)_{y=y_0} = 0$$

Se obține :

$$\Delta = \frac{2(\sigma_0 - \sigma)}{hdg} - \delta \quad (21)$$

Debitul total de lichid prin secțiunea de arie $1 \times \delta$ este :

$$Q = \int_0^{\delta} v_x dy = -\frac{\sigma_0 - \sigma}{2\tau H} \delta^2 + \frac{hdg}{3\tau H} \cdot \delta^3 \quad (22)$$

Primul termen al ecuației (22) reprezintă debitul „superficial”, cel de al doilea debitul „hidrodinamic”.

Debitul total se anulează ($Q = 0$) când diferența de nivel hidrostatic are valoarea :

$$h = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} ; \quad (z = 3/4) \quad (23)$$

sau :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{2}{3} \delta \cdot hdg$$

În acest caz, din ecuațiile (21) și (23) rezultă :

$$y_0 = \frac{2}{3} \delta ; \quad \Delta = \frac{\delta}{3}$$

ceea ce este vizibil și pe fig. 2.

Mărind în continuare valoarea denivelării h , curentul „hidrodinamic” devine atât de intens încît la :

$$h = \frac{2(\sigma_0 - \sigma)}{dg \cdot \delta} ; \quad (z = 1)$$

viteza stratului superficial se anulează (vezi și ecuațiile (14) și (15)).

Se înțelege ușor că în domeniul :

$$3/4 < z < 1$$

deși majoritatea lichidului de pe planul înclinat curge în direcția soluției, stratul „superficial” continuă să se deplaseze în spre solventul pur.

Mai rezultă imediat că pe întreg intervalul :

$$1/2 < \alpha < 1; \quad \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} \right| < h < 2 \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} \right|$$

în stratul subțire de lichid se produce un curent de „convecție”: stratul „superficial” se urcă pe planul înclinat, iar lichidul din interior (stratul „hidrodinamic”) coboară (fig. 3).

Dacă :

$$h > 2 \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg \cdot \delta} \right|$$

stratul superficial va fi antrenat complet de către lichidul care se mișcă în spre soluție cu viteza v_x (conform parabolilor cu $\alpha > 1$).

În sfârșit, când $h < 0$ stratul superficial se mișcă în același sens cu lichidul a cărui viteză v_x variază după curbele cu $\alpha < 0$ (fig. 2).

În încheiere, observăm că pe baza ecuațiilor hidrodinamicii, se obțin două relații care descriu proporționalitatea directă dintre presiunea superficială a soluțiilor și cea hidrostatică de sens invers :

- ecuația (15) pentru viteza nulă a stratului superficial,
- ecuația (23) când debitul total este nul.

Cele două ecuații diferă ușor prin valoarea coeficientului numeric din membrul II : 0,5 respectiv 0,66.

Ambele ecuații sînt de formă identică celei propuse în lucrările anterioare [1—3].

Condițiile în care s-a stabilit ecuația (15) corespund celor deja realizate experimental, după cum s-a arătat în partea a 4-a a lucrării.

Verificarea experimentală a ecuației (23) și deci implicit a relației (22) ca și a altor rezultate teoretice care se desprind în special din partea a 5-a a lucrării, va forma obiectul unor studii viitoare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Chifu, I. Cădăriu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, fasc. 2, Chemia, 19 (1961).
2. E. Chifu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, fasc. 1., 49 (1963).
3. E. Chifu, I. Oniciu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, fasc. 1, 55 (1964).
4. V. G. Levici, *Fizikchimeskaya ghidrodinamika*, Cap. XII, G.I.F.M.L., Moskva (1959).

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (IV)

Гидродинамика стока против гидростатического давления

(Резюме)

В работе затрагивается, с точки зрения уравнений гидродинамики, проблема стока растворов вследствие их поверхностного давления против гидростатического давления противоположного направления.

Отношения устанавливаются по образцу тонкого слоя жидкости, находящейся на наклонной плоскости. Жидкость течёт под действием градиента поверхностного давления в одном направлении, но одновременно, подвергается действию гидростатического давления в обратном направлении (из-за наклона плоскости).

Устанавливая предельные условия, применением уравнения Навье-Стокса, вычисляется:

— скорость течения жидкости как функция расстояния от плоской поверхности и, соответственно:

— скорость поверхностного слоя,

— общий дебит жидкости (в обоих направлениях), а также другие особенности стока в тонком слое жидкости при различных гидростатических девиациях.

При нулевой скорости поверхностного слоя получается выражение (15), одинаковое с тем, предложенным и проверенным ранее в случае стока через открытые капиллярные каналы, согласно которому поверхностное давление прямо пропорционально с противоположным гидростатическим давлением, при котором поверхностный транспорт равен нулю [1—3].

Выражение той же формы (23) получается и в условии нулевого общего дебита. Между уравнениями (15) и (23) существует незначительная разность относительно значения числового коэффициента из правого члена (0,5 и, соответственно, 0,66).

Экспериментальная проверка уравнения (23), а также других теоретических результатов, вытекающих особенно из 5-ой части работы, будут предметом следующих исследований.

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

Hydrodynamique de l'écoulement contre la pression hydrostatique

(Résumé)

Les auteurs abordent, du point de vue des équations de l'hydrodynamique, le problème de l'écoulement des solutions sous l'effet de leur pression superficielle contre la pression hydrostatique de sens opposé.

Les relations sont établies sur le modèle d'une couche mince de liquide située sur un plan incliné. Le liquide coule sous l'action du gradient de la tension superficielle dans un certain sens mais est sollicité simultanément en sens inverse par la pression hydrostatique (par suite de l'inclinaison du plan).

On établit les conditions à la limite en appliquant l'équation Navier-Stokes et l'on calcule :

— la vitesse d'écoulement du liquide en fonction de la distance à la surface plane et, de façon correspondante :

— la vitesse de la couche superficielle,

— le débit total de liquide (dans les deux sens),

— d'autres particularités de l'écoulement dans la couche mince de liquide pour différentes dénivellations hydrostatiques.

La condition pour que la vitesse de la couche superficielle soit nulle mène à l'expression (15) de forme identique à l'expression proposée et vérifiée antérieurement pour le cas d'écoulement par canaux capillaires ouverts : la pression superficielle est directement proportionnelle à la pression hydrostatique opposée pour laquelle le transport superficiel s'annule [1-3].

Une expression (23) de même forme est obtenue aussi dans le cas d'un débit total nul. Entre les équations (15) et (23) il existe une légère différence en ce qui concerne la valeur du coefficient numérique du membre de droite : respectivement 0,5 et 0,66.

La vérification expérimentale de l'équation (23), comme celle d'autres résultats théoriques qui s'en dégagent, spécialement de la 5-me partie du travail, formera l'objet d'études ultérieures.

TABELE ȘI DIAGRAME EXERGETICE (I)

Calculul și diagrama exergie pentru bioxid de carbon, în intervalul de temperatură 216,4°K — 303°K

de

E. FELSZEGHY, L. NAGY și M. BOGDAN

O problemă de căpetenie a energeticii atât în exploatarea instalațiilor termoenergetice existente, cât și la proiectarea celor noi, o constituie găsirea soluțiilor celor mai economice permițând o însemnată reducere a cheltuielilor de exploatare prin utilizarea cât mai rațională a energiei calorice disponibile, tinzând spre realizarea de randamente energetice maxime. Însă la aprecierea gradului de perfecțiune al unui ciclu termodinamic, nu este suficient să avem în vedere numai principiul I al termodinamicii, deoarece valoarea pierderilor de căldură singură nu dă indicațiuni suficiente despre posibilitățile de îmbunătățire a procesului.

Principiul al II-lea al termodinamicii are în vedere și schimbarea calitativă suferită în procesul de transformare al energiei. Anume este lucru știut că în procesele energetice, toate energiile participante sînt calitativ degradate, valoarea lor rămînînd constantă doar în cazul limită al proceselor ciclice reversibile.

Pentru aprecierea gradului de perfecțiune a ciclurilor termodinamice practic realizabile, se folosește ciclul teoretic de referință Carnot, caracterizat prin randamentul termic ideal

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Notînd cu dq cantitatea elementară de căldură introdusă din mediul purtător de căldură, căldura utilizabilă va fi :

$$dq \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

și căldura transmisă mediului exterior va fi :

$$dq \frac{T_2}{T_1}$$

În caz de schimb de căldură izobar, pentru căldura elementară introdusă, se poate scrie, di , deci expresiile de mai sus vor deveni :

$$di \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \text{ și } di \frac{T_2}{T_1}$$

La transformări reversibile pentru căldura neutilizabilă se poate scrie :

$$dq \frac{T_2}{T_1} = T_2 \frac{dq}{T_1} = ds \cdot T_2,$$

ceea ce înseamnă că din căldura transmisă mediului purtător de căldură la temperatura T_1 și în mod reversibil, partea neutilizabilă pentru executarea de lucru mecanic se calculează înmulțind creșterea de entropie cu temperatura absolută, inferioară a mediului.

Înlocuind din nou căldura elementară dq cu variația elementară de entalpie di , avem pentru căldura pierdută :

$$di \frac{T_2}{T_1} = T_2 \frac{di}{T_1} = T_2 ds;$$

(Căldura neutilizabilă dată prin această expresie se poate considera pierdută numai din punct de vedere al lucrului mecanic, ea putând fi utilizată în alte scopuri, ca termoficare etc.) Variația elementară totală de căldură va fi :

$$di = di \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) + T_2 \cdot ds;$$

Exprimînd prin aceasta partea utilizabilă de căldură, vom avea :

$$di \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = di - T_2 \cdot ds.$$

care reprezintă partea activă de căldură transformabilă în lucru mecanic și poartă denumirea în literatură tehnică de „*exergie*”. Înlocuind pe $di \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$ prin „*e*” și pe T_2 prin temperatura mediului ambiant (T_0) ajungem la expresia exergiei pentru o anumită stare :

$$e = \Delta i - T_0 \cdot \Delta s; \quad e = (i_1 - i_2) - T_0(s_1 - s_2)$$

unde (1) se referă la starea inițială și

(2) la starea mediului purtător de căldură care se găsește în echilibru cu mediul ambiant (la presiune P_0 și temperatură T_0).

În diagramele Mollier ($i - s$) în general folosite în tehnica energetică, exergia are următoarea formulă de reprezentare grafică :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{di}{ds} = T_2 = T_0$$

adică valoarea exergiei se poate citi direct din diagrama, dacă din punctul de stare al mediului ambiant, se construiește dreapta cu coeficientul unghiular $\operatorname{tg} \alpha = di/ds$, a cărei intersecție cu adiabata dusă din (1) determină mărimea exergiei dată prin segmentul e .

Exergia reprezentînd mărimea căutată în majoritatea calculelor în tehnica energetică, este foarte avantajos să posedăm diagrame din care să o putem citi direct.

Aceste diagrame mai oferă și marele avantaje practic de a permite în mod intuiativ alegerea celui mai avantajos domeniu de funcționare al unei mașini termice în lucrările de proiectare. De asemenea ele ne pot da informații directe despre calitatea unui ciclu, în timpul exploataării unei mașini termice.

Pe baza considerațiilor de mai sus, în străinătate se fac eforturi pentru introducerea în uz a diagramelor și tabelor exergetice.

Ocupîndu-ne și noi de această problemă, care după cum știm încă în țara noastră nu a fost abordată în scopuri practice, ne-am propus calculul și construirea diagramelor exergetice pentru agenți frigorifici, considerați interesanți pentru industria frigorifică din orașul nostru.

În această comunicare prezentăm calculele exergiilor pentru bioxidul de carbon (CO_2) și diagrame pentru bioxidul de carbon.

Ecuția de bază a fost cea dedusă mai sus.

$$e = (i_1 - i_2) - T_0(s_1 - s_2)$$

Mărimile de stare din ecuație au fost parțial luate din manualele de specialitate și parțial determinate prin relațiile:

$$i_1 = i' + xr, \text{ respectiv } s_1 = s' + x \frac{r}{T}$$

unde x reprezintă titlul, r — căldura de vaporizare, i' — entalpia lichidului, și s' — entropia lichidului.

Tabelele calculate au conținutul arătat în capul indicator al coloanelor.

Din mărimile care figurează în tabel, colectivul nostru a calculat valorile i_1 , s_1 și e la diferite presiuni temperaturi și titluri.

Reprezentarea grafică a numeroaselor date (reprezentînd cca. 5000 operațiuni pentru bioxid de carbon) este arătată în diagrama alăturată.

Pe diagramă este reprezentată în ordonată exergia (e), entalpia (i) în abscisă, curbele izobare și izoterme sînt drepte înclinate față de axa absciselor, deasemenea sînt indicate curbele de titlu constant x .

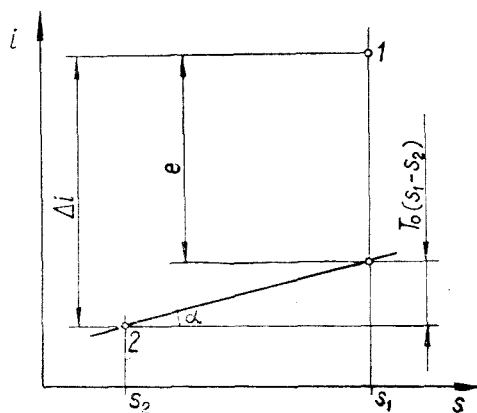


Fig. 1.

Practic o citire în această diagramă se face în modul următor :

Se cunoaște temperatura și presiunea amestecului de lichid -- vapori la un anumit titlu x de pe diagramă ; punctul determinat se proiectează pe ordonată și pe abscisă, citindu-se direct exergia e și conținutul de căldură al fluidului (entalpia). Aceasta practic înseamnă că mediul nostru purtător de căldură destinându-se pînă la suprapresiunea de $5,28 \text{ kgf/cm}^2$ și temperatura mediului ambiant de 20°C , ne poate pune la dispoziție o cantitate de energie utilizabilă teoretic egală cu e . Pentru procesele termodinamice motoare e este pozitiv, iar pentru procesele termodinamice acumuloare de căldură e se ia cu semnul negativ.

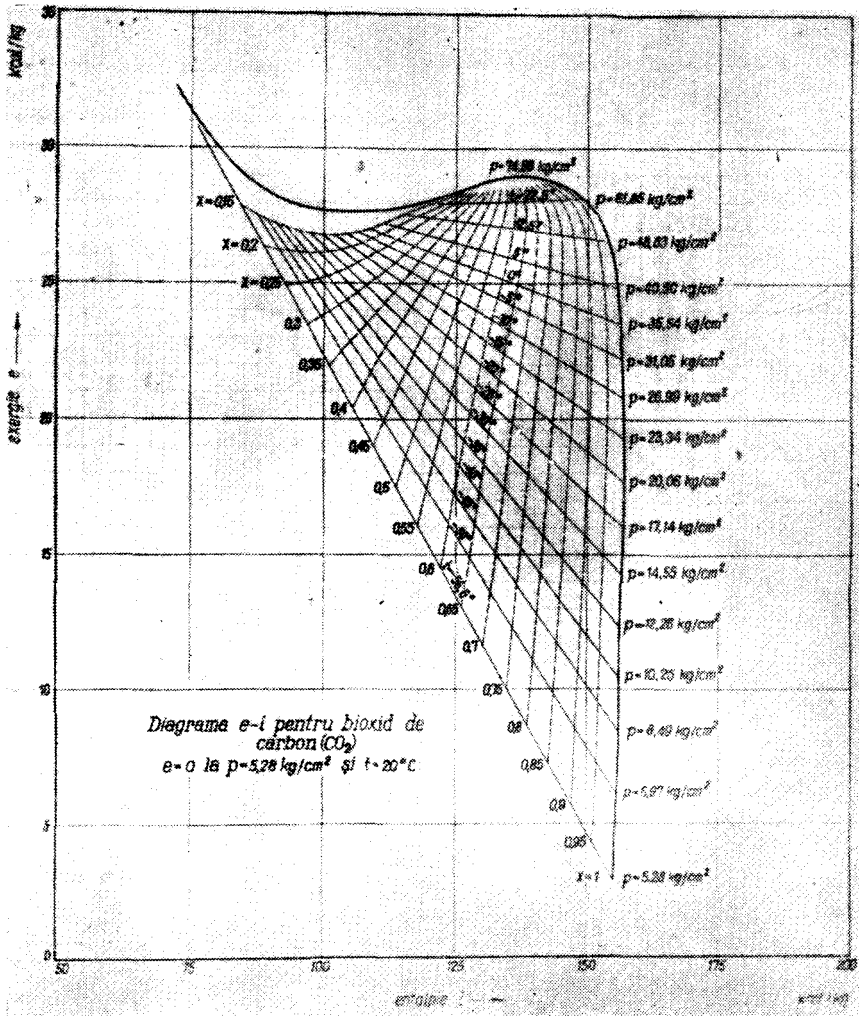


Fig. 2.

Datele exergetice privind un agent frigorific atît de important ca bioxidul de carbon nu au putut să nu constituiască preocuparea mai multor colective interesate în folosirea lor. Colectivul nostru le-a întreprins pe de o parte din motivul că în literatura care ne-a fost accesibilă în 1961 nu am găsit tabele cu date detaliate, considerate mult mai utile de către tehnicieni decît diagramele cu interpretare grafică. Pe de altă parte am considerat necesar, ca din seria de tabele și diagrame exergetice de agenți frigoriferi, întocmite în mod unitar de același colectiv să nu lipsească nici această substanță.

Tabelul de mai jos, prezentat în sesiunea științifică din septembrie 1962 a cadrelor de chimiști din învățămîntul superior, constituie extrasul la intervale de $2,5^{\circ}\text{C}$ din tabelul original calculat la intervalele de $0,5^{\circ}\text{C}$, care se poate consulta la catedra de fizică a Institutului Politehnic din Cluj.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Planck, *Handbuch der Kältetechnik*.
2. V. M. Brodianski, I. P. Ișkin, *Holodilnaia tehnika*, Moscova, 1962, 1.
3. I. Szabó, „Energia és atomtechnika” 1962, 2. sz.

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ И ДИАГРАММЫ (I)

Вычисление и диаграмма эксергии для двуокиси углерода в температурном интервале $216,4^{\circ}\text{K}-303^{\circ}\text{K}$

(Резюме)

Даются вычисление, таблицы и диаграмма эксергии (в промежутках $2,5^{\circ}\text{C}$) для двуокиси углерода от $-56,6^{\circ}\text{C}$ до 31°C . Даются также указания для использования диаграммы, построенной в координатах e (эксергия), i (энтальпия). Данная таблица представляет собой резюме нашей таблицы, вычисленной в промежутках $0,5^{\circ}\text{C}$.

TABLEAUX ET DIAGRAMMES EXERGÉTIQUES (I)

Calcul et diagramme de l'exergie pour le bioxyde de carbone, dans l'intervalle de température $216,4^{\circ}\text{K} - 303^{\circ}\text{K}$

(Résumé)

Les auteurs communiquent le calcul, les tableaux et le diagramme des exergies (à intervalles de $2,5^{\circ}\text{C}$) pour le bioxyde de carbone, de $-56,6^{\circ}\text{C}$ à 31°C . Ils donnent des indications pour l'emploi du diagramme construit en coordonnées e (exergie) i (enthalpie). Le tableau communiqué représente le résumé du tableau original calculé pour des intervalles de $0,5^{\circ}\text{C}$.

Calculul exergiei pentru bioxid de carbon (CO₂)

$e = 0$ la $p_0 = 5,28 \text{ kgf/cm}^2$ și $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ($T_0 = 293^\circ\text{K}$) · $i_2 = 172 \text{ kcal/kg}$ $s_2 = 1,34 \text{ kcal/kg grd}$

Presiunea p kgf/cm ²	Temperatura		Titlul x	Căldura de vaporizare r kcal/kg	Entalpia i_1 kcal/kg	Entropia s_1 kcal/kg gr	Exergia e kcal/kg			
	t °C	T °K					$-(i_1 - i_2)$	$(s_1 - s_2)$	$e = (i_1 - i_2) -$ $T_0(s_1 - s_2)$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5,28	- 56,6	216,4	0,0	83,12	71,970	0,8885	100,030	0,45150	32,25500	
			0,5		113,530	1,0805		58,470	0,25950	17,56000
			1,0		155,090	1,2726		16,910	0,06740	2,83800
6,97	50	223	0,0	80,56	75,010	0,9020	96,990	0,43800	31,34400	
			0,5		115,290	1,08269		56,710	0,25731	18,68200
			1,0		155,570	1,26324		16,430	0,07676	6,06100
7,67	- 47,5	225,5	0,0	79,55	76,180	0,90700	95,820	0,43300	31,04900	
			0,5		115,955	1,08334		56,045	0,25666	19,15638
			1,0		155,730	1,25977		16,270	0,08023	7,23739
8,49	- 45	228	0,0	78,59	77,300	0,91200	94,700	0,42800	30,70400	
			0,5		116,595	1,08434		55,405	0,25566	19,50338
			1,0		155,890	1,25670		16,110	0,08330	8,35900
9,33	- 42,5	230,5	0,0	77,61	78,420	0,91700	93,580	0,42300	30,35900	
			0,5		117,235	1,08535		54,765	0,25465	19,84745
			1,0		156,030	1,25371		15,970	0,08629	9,31297
10,25	- 40	233	0,0	76,58	79,590	0,92180	92,410	0,41820	30,12260	
			0,5		117,880	1,08613		54,120	0,25387	20,26391
			1,0		156,170	1,25047		15,830	0,08953	10,40229
11,20	- 37,5	235,5	0,0	75,56	80,720	0,92660	91,280	0,41340	29,84620	
			0,5		118,500	1,08702		53,500	0,25298	20,62314
			1,0		156,280	1,24745		15,720	0,09255	11,39715
12,26	- 35	238	0,0	74,51	81,80	0,93140	90,200	0,40860	29,51980	
			0,5		119,055	1,08793		52,945	0,25207	20,91151
			1,0		156,310	1,24447		15,690	0,09553	12,30029
13,35	- 32,5	240,5	0,0	73,47	83,010	0,93620	88,990	0,40380	29,32340	
			0,5		119,745	1,08890		52,255	0,25110	21,21730
			1,0		156,480	1,24170		15,520	0,09830	13,28190
14,55	- 30	243	0,0	72,37	84,190	0,94080	87,810	0,39920	29,15560	
			0,5		120,375	1,08971		51,625	0,25029	21,70997
			1,0		156,560	1,23862		15,440	0,10138	14,26434

15,76	- 27,5	245,5	0,0 0,5 1,0	71,27	85,350 120,985 156,620	0,94600 1,09115 1,23630	86,650 51,015 15,380	0,39400 0,24885 0,10370	28,79200 21,89805 15,00410
17,14	- 25	248	0,0 0,5 1,0	70,14	86,530 121,600 156,670	0,95010 1,09151 1,23292	85,470 50,400 15,330	0,38990 0,24849 0,10708	28,77070 22,40757 16,04444
18,68	- 22,5	250,5	0,0 0,5 1,0	68,97	87,730 122,215 156,700	0,95500 1,09266 1,23033	84,270 49,785 15,300	0,38500 0,24734 0,10967	28,53500 22,68562 16,83331
20,06	- 20	253	0,0 0,5 1,0	67,79	88,930 122,825 156,720	0,95940 1,09337 1,22734	83,070 49,175 15,280	0,38060 0,24663 0,11266	28,44580 23,07880 17,72938
21,71	- 17,5	255,5	0,0 0,5 1,0	66,54	90,180 123,450 156,720	0,96440 1,09461 1,22484	81,820 48,550 15,280	0,37560 0,24539 0,11516	28,23080 23,34927 18,46188
23,34	- 15	258	0,0 0,5 1,0	65,26	91,440 124,070 156,700	0,96900 1,09547 1,22192	80,560 47,930 15,300	0,37100 0,24453 0,11808	28,14300 23,71729 19,29744
25,10	- 12,5	260,5	0,0 0,5 1,0	63,90	92,750 124,700 156,650	0,97400 1,09664 1,21930	79,250 47,300 15,350	0,36600 0,24336 0,12070	27,98800 24,00448 20,01510
26,99	- 10	263	0,0 0,5 1,0	62,51	94,090 125,345 156,600	0,97870 1,09754 1,21639	77,910 46,655 15,400	0,36130 0,24246 0,12361	27,95090 24,38579 20,81773
29,00	- 7,5	265,5	0,0 0,5 1,0	61,03	95,480 125,995 156,510	0,98350 1,09843 1,21337	76,520 46,005 15,490	0,35650 0,24157 0,12663	27,93450 24,77501 21,61259
31,05	- 5	268	0,0 0,5 1,0	59,50	96,910 126,660 156,410	0,98900 1,10001 1,21101	75,090 45,340 15,590	0,35100 0,23999 0,12899	27,75300 24,97707 22,20407
33,21	- 2,5	270,5	0,0 0,5 1,0	57,89	98,380 127,235 156,270	0,99420 1,10121 1,20821	73,620 44,675 15,730	0,34580 0,23879 0,13179	27,69940 25,29047 22,88447
35,54	0	273	0,0 0,5 1,0	56,13	100,000 128,065 156,130	1,00000 1,10280 1,20560	72,000 43,935 15,870	0,34000 0,23720 0,13440	27,62000 25,56460 23,50920
37,95	2,5	275,5	0,0 0,5 1,0	53,98	101,840 128,830 155,820	1,00500 1,10297 1,20094	70,160 43,170 16,180	0,33500 0,23703 0,13906	27,99500 26,27979 24,56459
40,50	5	278	0,0 0,5 1,0	52,35	103,100 129,275 155,450	1,01030 1,10446 1,19861	68,900 42,725 16,550	0,32970 0,23554 0,14139	27,70210 26,28822 24,87727

(Continuare)

118

E. FELSZEGHY, L. NAGY, M. BOGDAN

Presiunea P kgf/cm ²	Temperatura		Titlul x	Căldura de vaporizare r kcal/kg	Entalpia i ₁ kcal/kg	Entropia s ₁ kcal/kg grd	Exergia e kcal/kg		
	t °C	T °K					-(i ₁ -i ₂)	(s ₁ -s ₂)	e = (i ₁ -i ₂) - T ₀ (s ₁ -s ₂)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
43,20	7,5	280,5	0,0	50,30	104,780	1,01550	67,220	0,32450	27,85850
			0,5		129,930	1,10516	42,070	0,23484	26,73812
			1,0		155,080	1,19483	16,920	0,14517	25,61481
45,95	10	283	0,0	48,09	106,500	1,02180	65,500	0,31820	27,73260
			0,5		130,545	1,10677	41,455	0,23323	26,88139
			1,0		154,590	1,19173	17,410	0,14827	26,03311
48,83	12,5	285,5	0,0	45,75	108,200	1,02740	63,800	0,31260	27,79180
			0,5		131,075	1,10752	40,925	0,23248	27,19174
			1,0		153,950	1,18771	18,050	0,15229	26,57097
51,93	15	288	0,0	43,07	110,100	1,03400	61,900	0,30600	27,75800
			0,5		131,635	1,10877	40,365	0,23123	27,38539
			1,0		153,170	1,18355	18,830	0,15645	27,00985
55,10	17,5	290,5	0,0	40,37	111,900	1,04000	60,100	0,30000	27,80000
			0,5		132,085	1,10948	39,915	0,23052	27,62736
			1,0		152,270	1,17897	19,730	0,16103	27,45179
58,46	20	293	0,0	37,10	114,000	1,04680	58,000	0,29320	27,90760
			0,5		132,550	1,11011	39,450	0,22989	27,90777
			1,0		151,100	1,17342	20,900	0,16658	27,90794
61,85	22,5	295,5	0,0	33,30	116,200	1,05430	55,800	0,28570	27,91010
			0,5		132,850	1,11065	39,150	0,22935	28,04955
			1,0		149,500	1,16699	22,500	0,17301	28,19193
65,59	25	298	0,0	28,53	118,800	1,06280	53,200	0,27720	28,01960
			0,5		133,065	1,11067	38,935	0,22933	28,25869
			1,0		147,330	1,15854	24,670	0,18146	28,49778
69,35	27,5	300,5	0,0	22,55	122,000	1,07300	50,000	0,26700	28,23100
			0,5		133,275	1,11052	38,725	0,22948	28,51264
			1,0		144,500	1,14787	27,500	0,19213	28,79409
73,34	30	303	0,0	15,05	125,900	1,08540	46,100	0,25460	28,49780
			0,5		133,425	1,11024	38,575	0,22976	28,74468
			1,0		140,950	1,13507	31,050	0,20493	28,99449
74,96	31	304	0,0	0,00	133,500	1,10980	38,500	0,23020	28,94860
			0,5		133,500	1,10980	38,500	0,23020	28,94860
			1,0		133,500	1,10980	38,500	0,23020	28,94860

8

RECENZII

Un manual de lucrări practice de chimie anorganică.

Lucrările de laborator constituie un moment important în procesul însușirii și aprofundării materialului predat la cursuri, constituie mijlocul de formare și dezvoltare a spiritului de observație al studenților. O deosebită atenție se acordă lucrărilor de chimie anorganică, deoarece conform actualului plan de învățământ aceste lucrări sunt introduse în anul I și deci în cadrul lor începe pregătirea practică a studenților.

Pentru a asigura desfășurarea acestor lucrări în condiții cât mai bune, acad. prof. dr. R. Ripan și șeful de lucrări I. Ceteanu de la Facultatea de chimie a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj, au elaborat în anul 1961 un manual de lucrări practice intitulat: Manual de lucrări practice de chimie anorganică (Edit. de stat didactică și pedagogică, București).

Manualul este prima carte de acest gen apărută în țara noastră.

Lucrarea corespunde programei de lucrări practice aprobate de minister pentru facultățile de chimie. La întocmirea manualului autorii au folosit un material bibliografic bogat, bazându-se în același timp pe experiența acumulată în decursul anilor la laboratorul catedrei de chimia anorganică.

Materialul este prezentat sistematic. Astfel, în cazul fiecărui metaloid după o scurtă introducere, privind istoricul și răspîndirea, urmează descrierea experien-

țelor legate de prepararea elementului, trecîndu-se apoi la verificarea proprietăților fizice și chimice. În același mod sînt tratate și combinațiile cele mai importante ale metaloidelor.

Descrierea experiențelor este precisă și clară, dîndu-se toate indicațiile necesare astfel încît și un începător le poate executa cu ușurință.

Experiențele sînt explicate și din punct de vedere teoretic, fiind date și ecuațiile corespunzătoare. Executînd aceste experiențe studentul se familiarizează cu o serie de noțiuni de bază cum sînt: valența, echivalentul chimic, viteza de reacția, etc.

În manual sînt descrise montaje și instalații variate ceace contribuie la dezvoltarea spiritului inventiv al studenților. Deosebit de prețioase sînt experiențele care reproduc la scară de laborator diverse procese tehnologice cum ar fi prepararea acidului sulfuric azotic, etc.

Manualul abundă în figuri și scheme care contribuie la înțelegerea deplină a celor expuse în text. În felul în care este elaborat, manualul constituie un ajutor prețios nu numai pentru studenți ci și pentru profesorii din învățămîntul mediu precum și pentru toți cei care organizează lucrările practice de chimie anorganică de la facultățile de chimie din țară.

V. NEAGU
F. MĂNOK

Despre participarea la reuniunea CITCE din Moscova.

Între 19–25 august 1993 a avut loc la Moscova cea de a 14-a reuniune anuală a Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică (CITCE), la care au participat în jur de 400 delegați din 21 de țări. Din partea Republicii Populare Române a participat o delegație compusă din 4 tovarăși.

Organizarea ireproșabilă a reuniunii a fost asigurată de un comitet, având ca președinte pe Acad. A. N. Frumkin.

S-au tipărit și s-au difuzat, înainte de începerea reuniunii, programul desfășurării lucrărilor, cu lista participanților, și broșura cu rezumatele comunicărilor. Înaintea fiecărei ședințe s-a difuzat textul integral al lucrărilor în două limbi (rusă și o limbă occidentală).

Lucrările au avut loc în clădirea Universității Lomonosov din Moscova.

Cele 140 de comunicări au fost susținute în 3 ședințe plenare și 20 de ședințe pe comisii (2–3 comisii lucrând paralel). Comunicările s-au expus în limbile engleză, rusă, franceză și germană, cu traducere simultană în limbile oficiale ale sesiunii: engleza și rusa.

Tematica reuniunii a cuprins următoarele domenii: actul elementar al proceselor electrochimice (temă generală), electrochimia semiconductorilor, depuneri electrochimice, stratul dublu, coroziunea și pasivarea, efectul adsorbției asupra proceselor de electrod, electrochimia organică și mecanismul electroreducerii oxigenului.

Un loc central s-a acordat temei generale, în cadrul căreia s-au prezentat 12 lucrări. Astfel, prof. R. Marcus (S.U.A.) a vorbit despre teoria transferului de electroni la electrozi. Mecanismul transferului dintre

un ion și suprafața electrodului a fost discutat pe baza curbelor energiei potențiale ale reactanților și produșilor. Calculul mecanic-cuantic, asemănător cu cel utilizat la descrierea transferului de electroni în cazul reacțiilor de schimb izotopic în lucrări anterioare, a dus la găsirea unei expresii a constantei de viteză pentru procesul de electrod.

Prof. V. G. Levici (și Dogonadze) a prezentat un referat despre starea actuală a teoriei transferului de electroni în soluții, făcând o paralelă între transferul de electroni la reacții redox în fază omogenă și în procesul de electrod. În ambele cazuri probabilitatea transferului este afectată de fluctuațiile mediului. S-a arătat că rezultatele cercetărilor efectuate de numeroși cercetători pentru a lămurii mecanismul reacțiilor redox în mediu omogen au fost extinse cu succes la descrierea cinetică a proceselor de electrod. S-au efectuat de asemenea calcule și pentru a afla probabilitatea transferului de electroni la interfața semiconductor-soluție.

Prof. S. Hristov (R.P. Bulgaria) a arătat într-o lucrare despre efectul tunel și distribuția cuantică a energiei la descărcarea electrochimică a protonilor și deuterionilor importanța efectului tunel în procesul elementar de transfer electronic. Datorită îngustimii barierei de potențial la interfața metal-soluție probabilitatea transferului de electroni la valori mult mai mici ale energiei decît cea necesară unei activări obișnuite, este foarte mare și efectul tunel nu poate fi neglijat. Pe baza unei relații, care ține seama de distribuția cuantică a energiei de vibrație pentru legătura $H^+ - OH_2$, s-a găsit că protonii străbat bariera de potențial la nivelul cuantic $n = 2$ iar deuteroni la nivelul $n = 3$. Parametrii barierei de

potențial sînt numai puțin diferiți de cei calculați în presupunerea unei distribuții continue a energiei ionilor.

Prof. H. Gerischer (R.F.G.) a vorbit despre transferul de electroni la interfața electrod-electrolit redox. Cercetările sale teoretice și experimentale l-au dus la concluzia că transferul electronilor în cazul electrozilor metalici prezintă un maximum pronunțat al probabilității la nivelul Fermi al electronilor din metal, în timp ce în cazul electrozilor de semiconductori acest maximum se află fie la limita inferioară a benzii de conductibilitate, fie la limita superioară a benzii de valență, după poziția nivelelor electronice ale electrolitului redox. În deducții nu s-a ținut seama de perturbarea mutuală a nivelelor de energie ale electronilor din electrod și electrolit, dar s-a schițat calculul și pentru acest caz.

Din lucrările susținute pe secții vom prezenta sumar cîteva din cele ce ne-au interesat mai îndeaproape.

E. V. Kasatkin și A. A. Rakov: Cinetica și mecanismul oxidării electrochimice la temperaturi joase și potențiale anodice ridicate (12 V). Lucrarea tratează oxidarea anodică a acidului sulfuric 10 n la $-60-70$ C. La potențiale anodice mici se observă degajare de oxigen. Odată cu creșterea potențialului, pe la 4 V, apare și acidul dipersulfuric, pe la 5,8-7 V predomină formarea ozonului, pentru ca pe la 8 V să înceapă din nou formarea oxigenului molecular. Pe curba intensitate-potențial se observă trei maxime și un palier, corespunzătoare formării preponderante a unui produs din cele amintite. Explicația generării acestor produși ar fi, după părerea autorilor, formarea pe suprafața electrodului de platină a unor radicali peroxidici, conținînd 2-4 atomi de oxigen, legați unul de altul. Din aceștia se desprind după caz molecule de O_2 sau O_3 .

Acad. A. N. Frumkin a vorbit despre influența adsorbției de molecule neutre și de cationi organici asupra cineticii proceselor de electrod. Pe baza unor date experimentale obținute de numeroși cercetători, mai ales pe electrodul picător de mercur, s-au tras concluzii cu privire la dependența vitezei de reacție în prezența unor straturi adsorbite de molecule care nu participă la reacție. La acoperiri nu prea mari se observă un efect de înhibare a cărui mărime este proporțională cu gradul de acoperire al suprafeței. La acoperiri avansate energia de activare este determinată de lucrul necesar creării în stratul adsorbit a unor „pori” suficient de mari pentru a permite

formarea complexului activat. În cazul unor potențiale foarte negative nu poate avea loc adsorbția obișnuită din cauza intensității mari a cimpului, care provoacă un efect de aglomerare a moleculelor de solvent, efect cunoscut de la precipitarea substanțelor organice din soluții apoase prin adaos de săruri neutre (salifiere). S-au dat curbe de polarizare pentru descărcarea hidrogenului pe electrod picător de mercur în prezență de ioni de alchil și arilamoniu, precum și de substanțe organice (camfor, alcool amilic).

În lucrarea acad. I. Murgulescu, O. Radovici și S. Ciolac (R.P.R.) (prezentată de O. Radovici) „Efectul unor substanțe oxidante asupra comportării unor aliaje de aluminiu” s-au expus rezultatele măsurărilor efectuate cu anodi de aluminiu pur și aliaje Al-Zn și Al-Cu în soluții de H_2SO_4 , KCl și KOH (0,1-0,01 mm) conținînd ca agenți oxidanți $K_2Cr_2O_7$, $NaNO_3$ și $KMnO_4$. S-au trasat curbe de polarizare anodică potențial-timp și s-a constatat că agenții oxidanți modifică alura curbelor ridicîndu-le spre potențiale mai mari, ceea ce se explică prin formarea unor pelicule mai compacte de oxid sau sare (cromați superficiali). Anionul clor (în soluție de KCl) împiedică ridicarea potențialului anodic. Metalele străine din aluminiu reduc de asemenea acest potențial.

Prof. Tajima (Japonia) a raportat despre cloxarea colorată a aluminiului în mediu neapso de formamidă cu anhidridă borică. Colorația obținută s-a dovedit a fi foarte persistentă.

În cursul reuniunii au fost organizate vizite la unele laboratoare de electrochimie. Astfel, am vizitat laboratorul de specializare în electrochimie pentru studenții al Catedrei de electrochimie (șef de catedră acad. A. N. Frumkin) de la Universitatea „Lomonosov”. Aici studenții se familiarizează cu proprietățile stratului dublu electric și studiază procese de electrod. Aparatura folosită este foarte bogată și asemănătoare la multe lucrări. Ea cuprinde generatorul de hidrogen cu accesoriile de purificare și uscare, vasul de electroliză din sticlă, prevăzut cu manșon de termostatare, spații pentru preelectroliză, electrozi de referință (de obicei de calomel) și aparatele de măsură și de generare a curentului (voltmetre electronice, oscilografe etc.).

La Institutul de electrochimie al Academiei de Științe a U.R.S.S. (director Frumkin) se studiază un mare număr de probleme, printre care comportarea polarografică a electrodului picător de galiu,

comportările electrochimice ale semiconductoilor etc. Se urmărește determinarea curenților de schimb cu ajutorul izotopilor radioactivi la diferite polarizări ale electrozilor. Pentru a evita alterarea rezultatelor din cauza schimbării compoziției izotopice a primelor straturi, inevitabilă pe electrozi solizi, s-au făcut determinări cu mercur sub agitare, utilizând o aparatură foarte ingenioasă (Losev), în care soluția de electrolit este circulată printr-un tub lateral inelar prin fața unui contor, permițând să se înregistreze frecvența impulsurilor în funcție de timp și astfel să se măsoare intensitatea schimbului izotopic și deci intensitatea curentului de schimb.

La Institutul de chimie fizică „Karpov” am vizitat de asemenea laboratoarele de

electrochimie (director Ko'otirkin). Institutul dispune de aproximativ 1400 cadre de cercetare, printre care academicieni, membri corespondenți ai Academiei, profesori universitari și numeroși doctori și candidați în științe chimice. Printre preocupările secției de chimie se numără studiul proceselor de electrod, cinetica oxidării unor substanțe, pilele de combustibil etc.

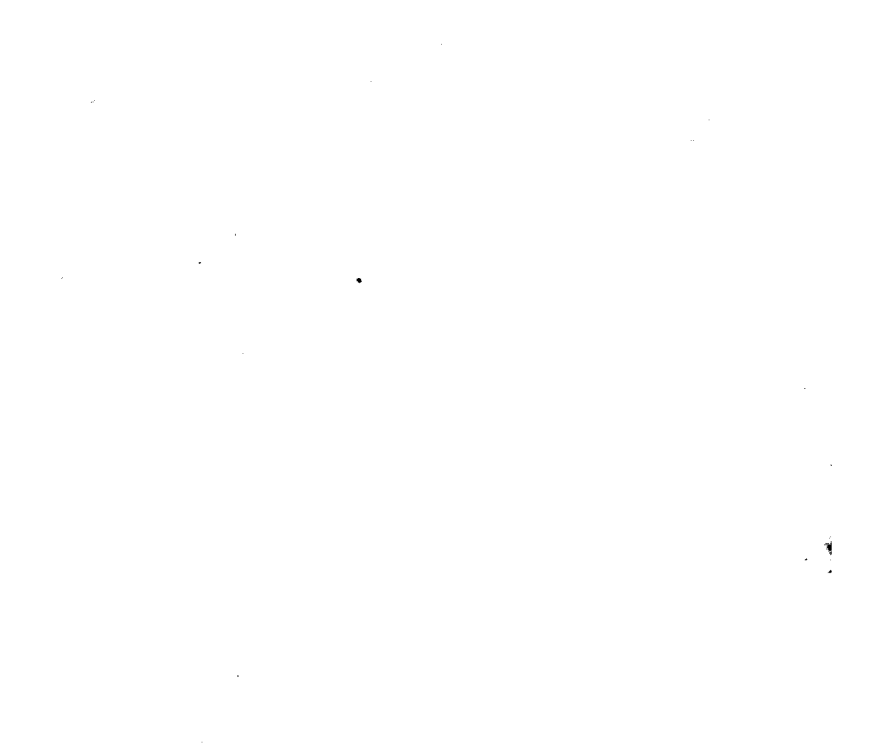
În ședința plenară de închidere s-a anunțat data și locul reuniunilor viitoare. În anul 1964 reuniunea CITCE va avea loc la Cambridge și Londra, în luna septembrie, iar în 1965, la invitația prof. Lengyel, la Budapesta.

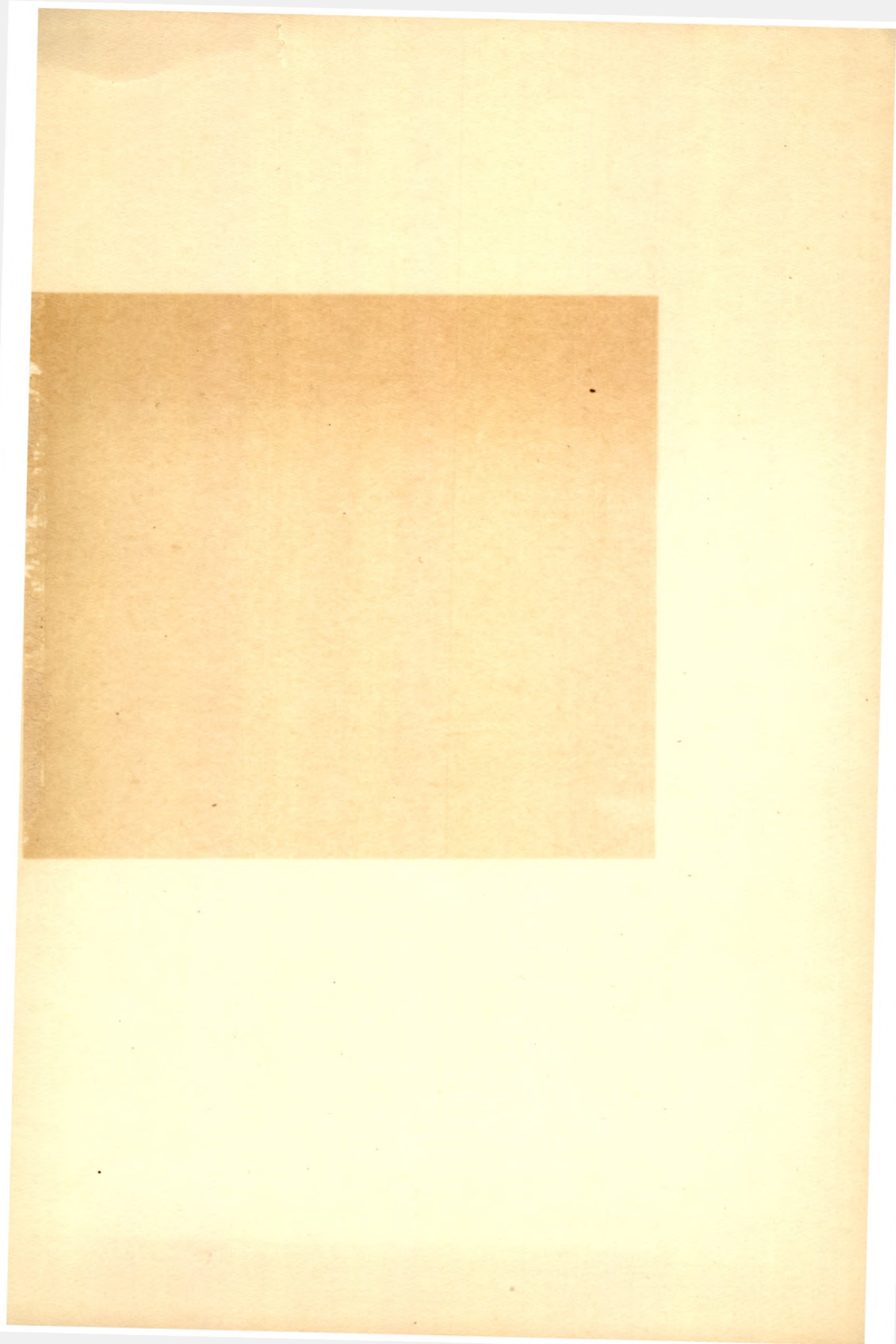
În cadrul unui program cultural am avut ocazia de a vizita și orașul Leningrad și împrejurimile sale.

GAVRIL NIAC

ERRATA — О ПЕЧАТ К И

<i>Pag. Str. Page</i>	<i>Rîndul Строка Ligne</i>	<i>In loc de: Напечатано: Au lieu de:</i>	<i>Se va citi: Следует читать: Lisez:</i>
4	9 снизу	ление радио- изотопами	ление-гидростати- ческое давление радиоизотопами
21	8 de sus	C	C
	13 de sus		H
73	ecuația (32)	acetatul [H ⁺] ⁴	acetalul [H ⁺] ⁴
74	4 de sus tabel 1	H(AlY)	H[AlY]
	col. 2 și 3	H ⁺	[H ⁺]
	ecuația VII	x-	X-
	ecuația IX	HO	HO-
105	2 de jos	$v_x = y$	$v_x - y$
107	8 de sus	$1 \times \delta$	$1 \times \delta$
121	3 de sus	augus 1993	august 1963





43813

Abonament anual: 20 lei seria, 150 lei toate seriile. Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și difuzorii voluntari din întreprinderi și instituții.

Prețul 10 lei