

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

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 2

1964

C L U J

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

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

S U M A R — T A R T A L O M

AL. SILBERG, Z. FRENKEL, M. RUSE, A. BENKŐ, I. CORMOȘ, G. CSÁVÁSSY, Contribuții la studiul tiazolilor (X). Considerații asupra unor noi derivați tiazolici di- și trisubstituiți	7
Acad. R. RIPAN, N. CALU, Studiu polarografic asupra formării acidului fosfo-12 molibdenic	17
Z. FRENKEL, Unele considerațiuni asupra mecanismului de formare a fenil-antranililor în reacția Lehmstedt-Tănăsescu	25
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, E. HAMBURG, Spectrele infraroșii ale unor neelectroliți de tipul bis-d metilgloximato-acido-amin-cobalt (III). Nota XII . .	33
SOOS I., SOMAY M., VÁRHELYI CS., Adalékok a politionátok kémiajához (II). Kobalt (III)-amin-politionátok (Contribuții la chimia politionaților (II). Politi- onații cobalt (III)-aminici)	45
L. KÉKEDY, F. MAKKAY, Aplicații analitice noi ale xantogenaților (IV). Dozarea mercurimetrică (mercurometrică) a xantogenatului de potasiu	55
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, GH. POPAN, Noi dimetilgloximați cobalt (III)- aminici cu 4-amino-m-xilen (XIII)	63
I. CĂDARIU, E. SCHÖNBERGER, Unele considerațiuni termodinamice privind reacția dintre metan și oxidul de carbon	71
Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Determinarea iodometrică a cromatilor și per- manganatilor în prezența ionului feric	77
Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Comportarea polifosfaților metalici solubili față de schimbătorii de ioni (II). Dozarea rapidă a cromului trivalent în prezență de zinc, cobalt, nichel și cupru cu ajutorul cationiților	83
C. LITEANU, I. ROSTÁS, Dozarea permanganometrică a cationilor (II). O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a nichelului și cobaltului după precipitarea ca $[MeA_{2-4}](SCN)_2$ (A=py, o-fenantrolină)	89
C. LITEANU, N. DULĂMIȚĂ, Metode rapide de analiză (VIII). Determinarea sul- fatului din Bieremat	95
L. KÉKEDY, G. BALOGH, Dozări complexometrice în prezența galeinei drept indicator	101
Acad. R. RIPAN, G. TĂUTU, Determinarea bromatometrică a acidului ascorbic N. CALU, acad. R. RIPAN, Studiu asupra formării și stabilității ionului telurio-6 molibdenic	107 115

Recenzii

K. A. Andrianov, Polimeri s neorganiceskimi glavniimi țepiami molekul (Poli- meri cu catene moleculare principale anorganice) (I. HAIDUC)	125
F. G. R. Gimblett, Inorganic Polymer Chemistry (Chimia polimerilor anorganici) (I. HAIDUC)	126

Cronică

Contribuțiuni la studiul sărurilor greu solubile ale acidului $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ (G. BODA)	127
Informări	128

СО Д Е Р Ж А Н И Е

А. ЗИЛБЕРГ, З. ФРЕНКЕЛ, М. РУСЕ, А. БЕНКЕ, Г. ЧАВАШИ, Исследованию тиазолов (X). Соображения о новых двух- и трёхзамещенных производных тиазола	7
Акад. Р. РИПАН, Н. КАЛУ, Полярографическое исследование образования фосфо-12 молибденовой кислоты	17
З. ФРЕНКЕЛ, Некоторые соображения о механизме образования фенилантрапинов в реакции Лемштета-Тэнзеску	25
Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, Е. ГАМБУРГ, Инфракрасные спектры некоторых неэлектролитов типа бис-диметилглюксимато-ацидо-аминокобальтовых-(III) соединений (XII)	33
И. ШОШ, М. ШОМАИ, Ч. ВАРХЕИ, К химии полиглюксиматов (II). Кобальт (III)-аминовые полиглюксиматы	45
Л. КЕКЕДИ, Ф. МАККАИ, Новые аналитические применения ксантогенатов (IV). Меркуриметрическое (меркурометрическое) определение ксантогенатов	55
Акад. Р. РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, Г. ПОПАН, Новые кобальт (III) аминовые диметилглюксиматы с 4-амино-мета-ксилолом (XIII)	63
И. КЭДАРЮ, Е. ШЁНБЕРГЕР, Некоторые термодинамические соображения о реакции метана с окисью углерода	71
Акад. Р. РИПАН, К. СТАНИСАВ, Йодометрическое определение хроматов и перманганатов в присутствии иона железа (III)	77
Акад. Р. РИПАН, К. СТАНИСАВ, Поведение растворимых металлических полифосфатов по отношению к ионообменникам (II). Быстрое определение трёхвалентного хрома в присутствии цинка, кобальта, никеля и меди при помощи катионитов	83
К. ЛИТЯНУ, Ю. РОШТАШ, Перманганометрическое определение катионов (II). Новый метод косвенного перманганометрического определения никеля и кобальта после осаждения в виде $(MeA_{2-1}(SCN)_2(A = \text{пиридин, о-фенантролин})$	89
К. ЛИТЯНУ, Н. ДУЛЭМИЦЭ, Быстрые методы анализа (VIII). Определение сульфата из бихромата	95
Л. КЕКЕДИ, Г. БАЛОГ, Комплексометрические определения в присутствии галена как индикатора	101
Акад. Р. РИПАН, Г. ТЭУТУ, Броматометрическое определение аскорбиновой кислоты	107
Н. КАЛУ, Акад. Р. РИПАН, Исследование образования и устойчивости тетро-6 молибденового иона	115
Рецензии	125
Хроника	127

SOMMAIRE — CONTENTS

AL. SILBERG, Z. FRENKEL, M. RUSE, A. BENKŐ, L. CORMOS, G. CSÁVÁSSY, Contribution à l'étude des thiazols (X). Considérations sur de nouveaux dérivés thiazoliques di- et trisubstitués	7
Acad. R. RIPAN, N. CALU, Étude polarographique de la formation de l'acide phospho-12 molybdénique	17
Z. FRENKEL, Considérations sur le mécanisme de formation des phénylanthranyles dans la réaction Lehmstedt-Tănăsescu	25
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, E. HAMBURG, Les spectres infra-rouges de non-électrolytes du type bis-diméthylglyoximato-acido-amine-cobalt (III). Note XII	33
I. SOOS, M. SOMAY, CS. VÁRHELYI, Contribution à la chimie des polythionates (II). Les polythionates cobalt (III)-aminiques	45
L. KÉKEDY, F. MAKKAY, New Analytical Applications of the Xanthates (IV). Mercurimetric (Mercurometric) Determination of Xanthates	55
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, GH. POPAN, Nouveaux diméthylglyoximates cobalt (III)-aminiques avec 4-amino-méta-xylène (XIII)	63
I. CĂDARIU, E. SCHÖNBERGER, Considérations thermodynamiques sur la réaction entre méthane et oxyde de carbone	71
Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Détermination iodométrique des chromates et des permanganates en présence de l'ion ferrique	77
Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Le comportement des polyphosphates métalliques solubles envers les échangeurs d'ions (II). Dosage rapide du chrome trivalent en présence de zinc, cobalt, nickel et cuivre, à l'aide des cationites	83
C. LIȚEANU, I. ROSTĂS, Le dosage permanganométrique des cations (II). Méthode nouvelle pour le dosage indirect permanganométrique du nickel et du cobalt d'après un précipité tel que $[MeA_2]_4(SCN)_2$ (A = pyridine, o-phénanthroline)	89
C. LIȚEANU, N. DULĂMIȚĂ, Méthodes rapides d'analyse (VIII). Détermination du sulfate contenu dans le bichromate	95
L. KÉKEDY, G. BALOGH, Complexometric Titrations Using Gallein as Metallochromic Indicator	101
Acad. R. RIPAN, G. TĂUTU, Détermination bromatométrique de l'acide ascorbique	107
N. CALU, Acad. R. RIPAN, Étude de la formation et de la stabilité de l'ion telluro-6 molybdénique	115
 Livres parus — Books	 125
 Chronique — Chronicle	 127

CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (X)

Considerații asupra unor noi derivați tiazolici di- și trisubstituiți

de

AL. SILBERG, Z.FRENKEL, M.RUSE, A.BENKŐ, L.CORMOȘ și GH. CSÁVÁSSY

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Universitatea „Babes—Bolyai” Cluj, 3—4 iunie 1964

Importanța deosebită a derivaților tiazolici în terapeutică modernă. ne-a determinat să abordăm studiul multilateral al acestei clase de substanțe.

Într-o serie de lucrări anterioare [1,2,3,4,5,6,7] s-au studiat sintezele și comportările unui număr destul de important de noi derivați tiazolici di- și trisubstituiți. Pe baza sistematizării vastului material astfel acumulat, s-a încercat elaborarea unor considerațiuni mai generale asupra diverselor metode de sinteză utilizate, cât și asupra unor analogii între substanțele obținute.

În acest sens materialul a fost divizat după cum urmează :

A. Sinteze de noi aldehide tiazolice. Numărul redus de aldehide tiazolice sintetizate în literatură cât și randamentele în general slabe ale acestor sinteze, ne-au determinat să încercăm sinteze mai avantajoase de noi aldehide din această clasă.

Plecând de la 2-(p-nitrofenil)-4-clormetiltiazol (I) s-a obținut, prin metoda Sommelet, cu randamente foarte bune (cca. 70%), 2-(p-nitrofenil)-4-formiltiazolul (II) [1]. Această metodă are o aplicabilitate limitată în clasa tiazolilor, deoarece încercările de a obține formil-derivați de la 2-(brommetil)-4-feniltiazol [8] cât și de la 2-acetilamino-4-clormetil-5-nitrotiazol (VII), [3] au rămas infructuoase.

2-formil-4-(p-nitrofenil) tiazolul (IV) s-a sintetizat cu randamente asemănătoare (cca. 70%), prin oxidarea cu cantități stoechiometrice de bicromat de sodiu a 2-hidroximetil-4-(p-nitrofenil)-tiazolului (III), [6]. În același mod a fost obținut și 2-formil-4-(p-nitrofenil)-5-carboxitiazolul (VI), [6] din hidroximetil-derivatul corespunzător (V).

Obținerea primei aldehide tiazolice nitrare pe nucleul tiazolic s-a făcut prin metoda Kröhnke. Plecând de la 2-acetilamino-4-clormetil-5-nitro-

tiazol (VII), prin intermediul sării de piridinium și al nitronei s-a sintetizat 2-acetilamino-4-formil-5-nitrotiazolul (VIII), substanță cu unele proprietăți analoge (fotosensibilitate) cu cele ale o-nitro-benzaldehidelor [3]. 2-fenil-5-formiltiazolul (IX) a fost obținut aproape cantitativ prin condensarea dialdehidei clormalonice cu tiobenzamidă, în acest caz funcția aldehydică preexistind deja pe molecula uneia din substanțele de plecare.

Aldehidele obținute (tabel 1) au fost caracterizate printr-o serie de derivați ca: oxime, hidrazone, baze Schiff, etc.

Din cele de mai sus, cât și din datele din literatură [9,10] se ajunge la concluzia mai generală că, în funcție de poziția și natura substituenților, cât și în funcție de poziția grupării aldehydice ce urmează a fi obținută, se impune utilizarea unor metode de sinteză foarte variate. Aceasta se explică pe de o parte prin polaritatea cu totul diferită a celor trei atomi de carbon din nucleul tiazolic, cât și prin influența puternică exercitată de substituenți asupra acestei polarități. Totuși dintre toate metodele cunoscute se pare că cele oxidative sînt mai susceptibile de generalizare.

Grupările carbonilice ale substanțelor studiate, absorb în IR în regiunea 1700—1690 cm^{-1} [5], în concordanță cu indicațiile din literatură pentru aldehidele aromatice [11].

B. Sinteze de noi aminoacizi tiazolici. Importanța biologică deosebită a aminoacizilor naturali ne-a determinat să încercăm sintezele unor noi aminoacizi tiazolici care ar putea avea și utilizări terapeutice.

Ca punct de plecare în aceste sinteze, ne-au servit derivații 4-formil-sau 4-clormetiltiazolici.

Din 2-(p-nitrofenil)-4-formiltiazol (II), prin sinteza Erlenmeyer junior se obține, prin intermediul azlactonei (X), 2-(p-aminofenil)- β -tiazolil-4-alanina (XI), [1].

Prin condensarea 2-acetilamino-4-clormetiltiazolului (XII) cu derivatul sodat al esterului N-acetilmalonic și hidroliza esterului (XIII) format intermediar, se obține 2-amino- β -tiazolil-4-alanina (XIV) [7].

Nitrarea esterului (XIII) urmată de hidroliză duce la 2-amino-5-nitro- β -tiazolil-4-alanină (XV). Prin reducerea produsului (XV) se obține 2,5-diamino- β -tiazolil-4-alanina (XVI), primul triaminoacid tiazolic descris în literatură [7]. Aminoacizii obținuți se găsesc în tabelul 2.

Aceste sinteze, pe lângă importanța lor practică, trasează și căi avantajoase de obținere și a altor noi derivați ai 4-tiazolalaninei. E foarte probabil că metodele indicate au aplicabilitate și la sintezele derivaților 2-sau 5-tiazolalaninici.

Derivații studiați prezintă în IR spectre tipice pentru aminoacizi, cu benzi de absorbție în regiunile 1750—1745, 1650—1620, 1510 cm^{-1} și o bandă lată între 3400—2400 cm^{-1} [7].

C. Noi acizi tiazolici. În cele ce urmează vom trata sintezele unor noi acizi tiazolici cu funcția carboxilică legată direct de heterociclu. Sintezele acestor derivați au fost efectuate prin metode foarte deosebite.

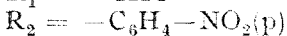
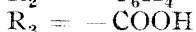
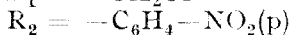
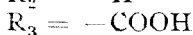
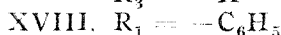
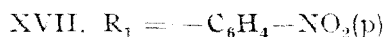
Prin oxidarea 2-(p-nitrofenil)-4-formiltiazolului (II) cu permanganat de potasiu în mediu de piridină sau acetonă, se obține cu randamente de peste 50% acidul 2-(p-nitrofenil)-tiazolil-4-carboxilic (XVII) [2]. Același

acid(XVII) se mai poate obține și din oxima aldehidei II. Aceasta, sub influența anhidridei acetice este trecută în nitril, care prin hidroliză acidă duce la formarea acidului XVII [2].

Prin oxidarea cu un exces de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 2-hidroximetil-4-(p-nitrofenil)-tiazolului, se obține 4-(p-nitrofenil)-tiazolul, deoarece acidul format intermediar se decarboxilează instantaneu în condițiile reacției [6]. Oxidarea cu Ag_2O a 2-fenil-5-formiltiazolului(IX) duce la 2-fenil-5-carboxitiazol(XVIII), cu randamente aproape cantitative [6].

Prin condensarea esterului etilic al acidului p-nitrobenzoil- α -clor-acetic cu benzoil-oxiaceto-tioamidă și hidroliză, se obține 2-hidroximetil-4(p-nitrofenil)-5-carboxitiazolul(XIX). Produsul obținut (XIX), prin oxidarea cu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trece cu randamente bune în 2-formil-4(p-nitrofenil)-5-carboxitiazol (VI) [6].

Încercările de a obține aldehide sau acizi prin oxidarea derivaților 4-metil- sau 4-clormetiltiazolici, au rămas infructuoase. În cazul oxidărilor mai blinde se recuperează substanțele de plecare iar oxidanții energici scindează și nucleul tiazolic [2,3].



În concordanță cu datele din literatură [12,13], și sintezele noastre confirmă că, pentru obținerea acestor acizi poate servi mai ales oxidarea menajată a alcoolilor sau aldehydelor tiazolice, sau sinteza directă. Dintre oxidanți folosiți cele mai bune rezultate a dat Ag_2O .

Spectrele în IR ale acestor acizi dau cu mici excepții, absorbții intense la aproximativ 1700 cm^{-1} , caracteristice grupării CO din carboxil și benzi late între $3200-2400\text{ cm}^{-1}$, indicând oxidrilul din carboxil [5].

D. Condensările aldehidelor cu metili și metileni activi. În cadrul studiului comportărilor noilor aldehide obținute s-au efectuat și o serie de condensări cu substanțe cu metili sau metileni activi [1,4,6].

Prin condensarea 2-(p-nitrofenil)-4-formiltiazolului(II) cu esterul acidului acetilacetic în prezența piperidinei se obține esterul etilic al acidului β -(2p-nitrofenil-tiazolil-4)- α -acetil-acrilic (XX). Sub acțiunea aceluiași catalizator aldehida II reacționează cu esterul malonic, formînd diesterul acidului β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4) α -carboxi-acrilic(XXI).

În condițiile reacției Knoevenagel aldehida II reacționează cu acidul malonic, reacția fiind însoțită de decarboxilarea produsului format. Se

Substanțe de plecare			
Derivat	R ₁	R ₂	R ₃
I	p. O ₂ N-C ₆ H ₄	-CH ₂ Cl	-H
III	HO-CH ₂ -	-C ₆ H ₄ -NO ₂ .p	-H
V	HO-CH ₂ -	-C ₆ H ₄ -NO ₂ .p	-COOH
VII	CH ₃ CONH-	-CH ₂ Cl	-NO ₂
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{ClCH} \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$		

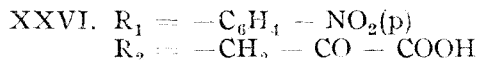
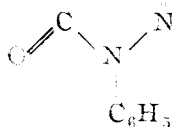
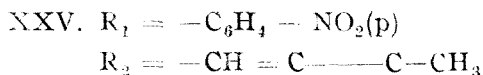
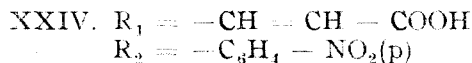
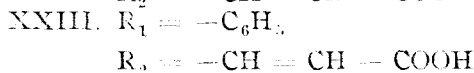
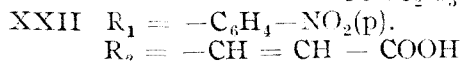
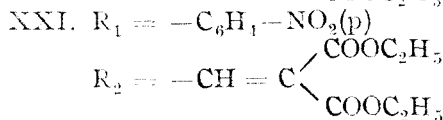
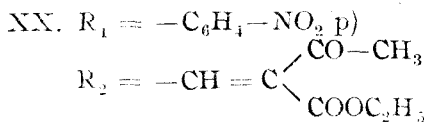
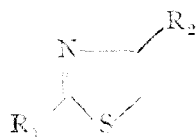
Substanțe de plecare				Substanțe	
Deriv.	R ₁	R ₂	R ₃		
II	p. O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-CHO	-H	X	p. O ₂ N-C ₆ H ₄ -
XII	CH ₃ CONH-	-CH ₂ Cl	-H	XIII	CH ₃ CONH-
XII	CH ₃ CONH-	-CH ₂ Cl	-H	XXIX	CH ₃ CONH-
XV	H ₂ N-	-CH ₂ -C-COOH NH ₂	-NO ₂		

obține astfel acidul β -(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)-acrilic(XXII). Acest derivat (XXII) se poate sintetiza și prin reacția Perkin, în aceste condiții randamentele fiind și mai bune.

Reacția Perkin a fost utilizată și la condensarea 2-fenil-4-formiltiazolului cu anhidridă acetică, când se obține derivatul acrilic corespunzător (XXIII), caracterizat prin ester și dibromderivat.

Metoda Knoevenagel s-a folosit și pentru condensarea 2-formil-4-(p-nitrofenil)-tiazolului(IV) cu acidul malonic, obținându-se acidul β -(4-p-nitrofenil-tiazolil-2)-acrilic(XXIV).

Aldehida II reacționează și cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă, obținându-se produsul de condensare XXV. Din aldehida II și acetilglicină, prin hidroliza acidă a azlactonei obținute intermediar, rezultă acidul (2-p-nitrofenil-tiazolil 4)-piruvic(XXVI).

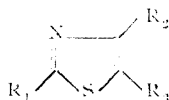


După cum se poate remarca, grupările aldehidice, atât din poziția 4 cât și cele din poziția 2 a nucleului tiazolic, prezintă o reactivitate normală față de metilii sau metilenii activi, ceea ce permite sinteza cu randamente bune a unor derivați care foarte probabil au și acțiune farmacodinamică.

E. Reacții de nitrare. Studiul amplu al reacțiilor de nitrare a diversilor derivați tiazolici substituiți, a permis tragerea unor concluzii mai generale asupra mersului acestora. Aceste nitrări au fost efectuate fie di-

rect pe nucleul tiazolic, fie pe substituenți grefați pe acest nucleu [2,3,6,7], obținându-se noi nitroderivați tiazolici (tabelul 3).

Tabel 3



Derivat	R ₁	R ₂	R ₃	Literatură
VII	CH ₃ CONH-	-CH ₂ Cl	-NO ₂	[3]
XXVII	O ₂ N-NH-	-CH ₂ Cl	-H	[3]
XXVIII	O ₂ N-NH-	-CH ₂ Cl	-NO ₂	[3]
XXIX	CH ₃ CONH-	-CH ₂ -C $\begin{matrix} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH-COCH}_3 \end{matrix}$	-NO ₂	[7]
I	p.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-CH ₂ Cl	-H	[1]
XXII	p.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-CH-CH-COOH	-H	[1]
II	p.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-CHO	-H	[2]
XVII	p.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-COOH	-H	[2]
XXX	m.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-CHO	-H	[2]
XXXI	m.O ₂ N-C ₆ H ₄ -	-COOH	-H	[2]
IV	CHO	-C ₆ H ₄ -NO ₂ p	-H	[6]

Prin nitrarea 2-acetilamino-4-clormetiltiazolului se obține, cu randamente de peste 90%, 2-acetilamino-4-clormetil-5-nitrotiazolul(VII). În aceleași condiții, 2-nitramino-4-clormetiltiazolul(XXVII) se nitrează în poziția 5 a nucleului tiazolic, obținându-se 2-nitramino-4-clormetil-5-nitrotiazolul(XXVIII).Nitrarea esterului XIII are loc de asemenea în poziția 5 a nucleului, obținându-se produsul XXIX.

2-amino-4-clormetiltiazolul, prin nitrare cu cantități stoechiometrice de acid azotic, formează cu randamente bune 2-nitramino-4-clormetiltiazol(XXVII). După cum s-a mai menționat, un exces de acid azotic duce la 2-nitramino-4-clormetil-5-nitrotiazol(XXVIII).

2-fenil-4-clormetiltiazolul se nitrează cu multă ușurință, formându-se cu randamente bune 2-p-nitrofenil-4-clormetiltiazolul(I). Nitrarea acidului β-(2-fenil-tiazolil-4)-acrilic(XXIII) duce la formarea acidului β-(2-p-nitrofenil-tiazolil-4)-acrilic(XXII). În aceleași condiții, nitrarea 2-fenil-4-formil- sau 2-fenil-4-carboxitiazolului duce la un amestec de 2-parași 2-meta-nitroderivații (II,XVII,XXX,XXXI) identificați prin produșii lor de degradare oxidativă. În cazul nitrării 2-formil-4-feniltiazolului s-a izolat 2-formil-4-p-nitrofeniltiazolul (IV).

Încercările de nitrare în continuare a mononitrofenil-tiazolderivaților cu substituenți de ordinul întâi sau doi, în poziția 4 a nucleului tiazolic, au rămas fără rezultat, recuperându-se în toate cazurile substanțele de plecare. Pe baza datelor experimentale și a celor din literatură [14,15,16] se pot trage unele concluzii asupra mersului nitrării derivaților tiazolici.

În cazul nitrării 2-amino-tiazolderivaților, reacția are loc în primul rând la funcția aminică, formându-se nitro-amino-derivatul corespunzător. Când

amina este deja protejată, se formează cu multă ușurință 5-nitro-derivați-tiazolici, amina din poziția 2 a nucleului favorizând reacțiile de substituție din poziția 5.

În cazul fenil-tiazolilor nesubstituiți, nitrarea are loc întotdeauna în poziția para- a nucleului fenilic, în acest caz heterociclul tiazolic îndeplinind rolul unui substituent de ordinul întâi greșit pe nucleul aromatic. Lipsa orto-nitroderivatului se explică în primul rând prin motive sterice. Nitrarea tiazolilor care mai au pe heterociclu și un substituent de ordinul întâi, decurge în general la fel ca și în cazul precedent. În aceste cazuri, între cele două nuclee componente ale moleculei se stabilește un efect de conjugare dinamic, care favorizează polarizarea moleculei, respectiv mărirea densității electronice, în pozițiile orto- și para- ale nucleului fenilic în timpul reacției.

În cazul nitrării în condiții mai energice a fenil-tiazolilor substituiți în heterociclu în poziția 4 cu un substituent de ordinul doi, se formează pe lângă p-nitrofenilderivați și derivați meta-substituiți. Substituentul de ordinul doi provoacă o scădere a densității electronice a heterociclului în ansamblu, și implicit scăderea densității electronice a nucleului fenilic în poziția orto- și para. Ca urmare, nitrarea are loc în oricare din pozițiile libere ale nucleului fenilic, exceptând cele orto-, blocate foarte probabil datorită unor impedimente sterice. Mersul reacției este influențat de condițiile mai energice de nitrare.

La nitrarea 4-feniltiazolilor substituiți în poziția 2 a nucleului tiazolic, cu substituenți de ordinul întâi sau de ordinul doi (în acest caz substituentul carbonilic fiind electropozitivant de tărie mijlocie), s-a izolat 4-p-nitrofenil-derivatul. În acest caz influența electropozitivantă a substituentului este foarte probabil parțial anihilată de vecinătatea perechilor de electroni neparticipanți ai atomului de sulf sau azot: ca urmare se manifestă doar o influență neglijabilă a substituentului asupra reacțiilor care au loc pe nucleul fenilic.

În cazul fenil-tiazolilor toate încercările de a introduce funcția nitro-și pe heterociclu au rămas fără rezultat.

Din cele de mai sus rezultă că, în reacțiile de nitrare a fenil-tiazolilor efectul de orientare variază în limite largi, el fiind în funcție de natura sau de poziția substituenților greșaiți pe nucleul tiazolic.

Spectrele în IR făcute la nitroderivații studiați [5,7] indică pentru gruparea $-\text{NO}_2$ două benzi puternice în domeniile $1555-1510\text{ cm}^{-1}$ și $1350-1310\text{ cm}^{-1}$, care se datoresc vibrațiilor antisimetrice, respectiv simetrice ale grupării $-\text{NO}_2$. Din cele relevate rezultă că, absorbțiile, datorită funcționii $-\text{NO}_2$, se cuprind în domeniul dat de literatură [11] pentru absorbțiile funcționii $-\text{NO}_2$ aromatice.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 2, 23 [1962].
2. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 273 [1963].

3. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Chem Ber. **96**, 2992 [1963].
4. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 2, 135 [1963].
5. A. Silberg, E. Hamburg, Z. Frenkel și L. Cormoș. Rev. Roumaine Chim. **9**, 215, [1964].
6. A. Silberg, A. Benkő și G. Csávássy, Chem. Ber. **97**, 1648 [1964].
7. A. Silberg, M. Ruse, H. Mantsch și S. Csontos, Chem. Ber. **97**, 1767 [1964].
8. S. I. Angyal, Barlin, Wailes. J. Chem. Soc. **1953**, 1740.
9. H. Beyer, U. Hess și W. Liebenov. Ber. dtsh. chem. Ges. **90**, 2372 [1957].
10. E. Ochiai și F. Nagasawa, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1470 [1939].
11. L. J. Bellamy. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Methen & Co. Ltd. London, 1954.
12. A. Balog și A. Benkő. Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1. fasc. 2, *Chemia* **156** [1960].
13. E. H. Huntres și K. Pfister, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1667 [1943].
14. B. S. Friedeman, H. Sparks și B. Adams, J. Chem. Soc. **59**, 2262 [1937].
15. S. G. Fridman, Zhur. Obschei Khim. **21**, 909 [1954].
16. H. Erlenmeyer și colab. Helv. Chim. Acta. **30**, 2058 [1947].

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТИАЗОЛОВ (X).

Соображения о новых двух- и трёхзамещенных производных тиазола

(Резюме)

Работа содержит некоторые более общие соображения о тиазоловых соединениях с различными заместителями, указывая и их методы получения.

Таким образом были получены новые тиазоловые альдегиды, кислоты и аминокислоты — продукты, описанные в тексте или в таблицах. Изучая поведения новых синтезированных альдегидов, были проведены и конденсации с активными метил и метиленипроизводными. Авторы изучали и ход реакции нитрования тиазоловых производных. В ходе этих синтезов и реакций особую роль играют различная поляриность углеродных атомов гетероцикла и природа заместителей.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES THIAZOLS (X).

Considérations sur de nouveaux dérivés thiazoliques di- et trisubstitués

(Résumé)

Le présent travail comprend des considérations assez générales sur certaines combinaisons thiazoliques avec divers substitués et indique en outre leurs méthodes de préparation.

On a obtenu entre autres de nouveaux aldéhydes, acides et aminoacides thiazoliques, produits décrits dans le texte ou les tableaux. En étudiant les comportements des nouveaux aldéhydes synthétisés, on a effectué aussi, entre autres opérations, des condensations avec des dérivés méthyle ou méthylène actifs. On a étudié en outre la marche de la réaction de nitration des dérivés thiazoliques. Dans la marche de ces synthèses et réactions, un rôle particulier est joué par la polarité spéciale des atomes de carbone de l'hétérocycle ainsi que par la nature des substitués.

STUDIUL POLAROGRAFIC ASUPRA FORMĂRII ACIDULUI FOSFO-12 MOLIBDENIC

de

Acad. RALUCA RIPAN și N. CALU

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

În această notă se dau condițiile optime de lucru și evoluția echilibrului, în funcție de pH-ul soluției, în sinteza acidului fosfo-12 molibdenic.

A. Comportarea polarografică a acidului fosfo-12 molibdenic. În fig.1 se prezintă o polarogramă, înregistrată prin metoda derivată, pe o soluție preparată din cristalele acidului fosfo-12 molibdenic.



Fig. 1. Polarograma înregistrată, prin metoda derivată, pe o soluție de acid fosfo-12 molibdenic.

Concentrația: 10^{-1} M în MoO_3 .
Soluție de bază: $\text{NaNO}_3 \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{N}$

Caracteristicile capilare:

$m = 2,44 \text{ mg s}^{-1}$; $t = 4,07''$.

În tabelul I sînt trecute datele caracteristice principalelor trepte polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic; potențialele de semipalier fiind date în raport cu electrodul saturat de calomel.

Tabel 1

Datele caracteristice principalelor trepte polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic

Formula heteropoliacidului	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{aq}$	-0,27	50
	-0,49	31,4
	-0,92	33,4

Pentru analiza treptelor polarografice (determinarea numărului de electroni participanți la reacțiile de electrod și confir-

marea reversibilității sistemului) s-au folosit metodele J. Tomes și M. Stackelberg [1]. În același scop, s-a examinat și posibilitatea folosirii raportului h_n/h_d , în care h_n reprezintă înălțimea treptei polarografice înregistrată în mod normal, iar h_d pe cea a treptei polarografice înregistrată prin metoda derivată [2].

Valoarea raportului h_n/h_d , în cazul reducerii unor ioni cu valențe diferite, variază în funcție de numărul electronilor participanți în reacțiile de electrod — așa cum se arată prin datele trecute în tabelul 2.

Tabel 2

Valorile raportului h_n/h_d obținute în cazul citorva cationi cu valențe diferite

Me ⁿ⁺	Conc.	Numărul electronilor consumați în reacția electrodică	Valoarea raportului h_n/h_d
Ti ⁺	$8,3 \cdot 10^{-3}N$	1	6,35
Cd ²⁺	"	2	4,20
Bi ³⁺	"	3	2,50

În tabelul 3 sînt trecute rezultatele analizei principalelor trepte polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic.

Tabel 3

Rezultatele obținute la analiza principalelor trepte polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic

Formula heteropoliacidului	Treapta polarografică $E_{1/2}$ (V)	Metoda de analiză	Numărul electronilor (n)
$H_3PMo_{12}O_{40}aq$	-0,27	J. Tomes M. Stackelberg h_n/h_d : 6,25	1,13 1,00 1
	-0,49	M. Stackelberg h_n/h_d : 16,09	0,37 —
	-0,92	M. Stackelberg h_n/h_d : 9,24	0,59 —

Din analiza efectuată rezultă că treapta polarografică cu $E_{1/2} = -0,27V$, a acidului fosfo-12 molibdenic, corespunde unui proces de reducere la care participă un electron.

Asemănător acidului silico-12 molibdenic [2], înălțimea treptei polarografice cu $E_{1/2} = 0,27$ V, prezentată de acidul fosfo-12 molibdenic, este proporțională cu concentrația (în domeniul $0,5 - 1,5 \cdot 10^{-1}$ M în MoO_3) și variază linear cu rădăcina patrată din înălțimea rezervorului cu mercur.

Așadar, treapta polarografică cu $E_{1/2} = 0,27$ V este caracteristică acidului fosfo-12 molibdenic, fiind proporțională cu concentrația; ea corespunde unui proces de reducere la care participă un electron și anume, reducerii unui atom de molibden hexavalent la cel pentavalent.

B. Formarea acidului fosfo-12 molibdenic. Acidul fosfo-12 molibdenic se formează în mediu acid plecând de la acizii molibdenic și fosforic, echilibrele stabilindu-se rapid [3-6].

În fig. 2 sînt prezentate comparativ curbele potențimetrice înregistrate la titrarea unor soluții de molibdat de sodiu cu acid azotic, în absența și în prezența ionului fosfat.

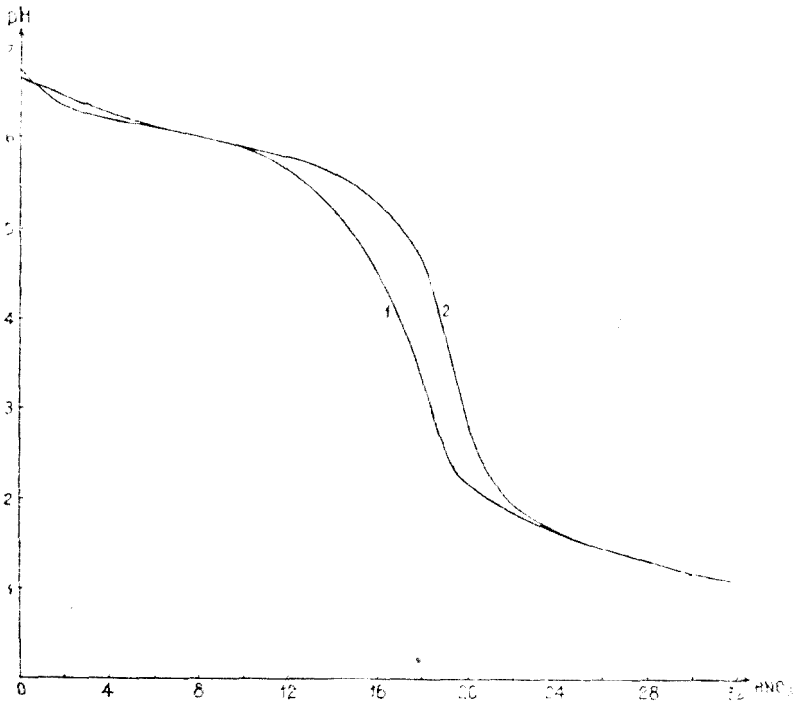


Fig. 2. Curbele potențimetrice înregistrate la titrarea molibdatului de sodiu cu acid azotic, în absența și în prezența fosfatului monosodic.

Concentrația: 10^{-1} M în MoO_3 .

1. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 + (2-30)\text{HNO}_3$

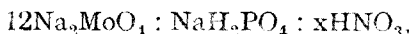
2. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + (2-30)\text{HNO}_3$

Punctul de echivalență:

1. 18,04 HNO_3 (pH = 3,37)

2. 19,20 HNO_3 (pH = 3,60)

Curbele potențimetrice arată influența ionului fosfat în procesul condensării ionului molibdat și totodată indică valoarea pH-ului diferitelor amestecuri :



examineate polarografic.

Procesul condensării ionului molibdat, în prezența ionului fosfat, a fost examinat polarografic la pH-uri situate înainte cât și după cel corespunzător punctului de echivalență (pH ~ 3,60), din titrările potențimetrice.

1. *Determinări la pH-uri > 3,60.*

În fig. 3 sînt prezentate polarogramele înregistrate în procesul condensării ionului molibdat, în absența și în prezența ionului fosfat, la pH ~ 6,4 (1,2 și 2 echiv. acid azotic).

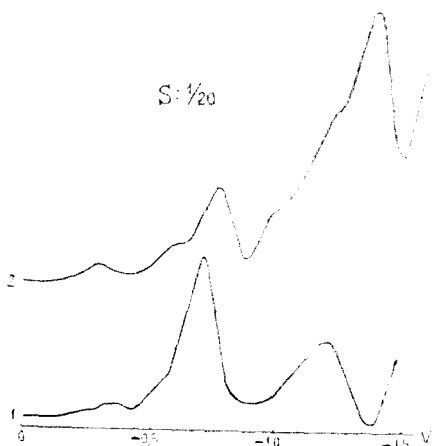


Fig. 3. Polarograme înregistrate la raporturile :

1. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 1,2\text{HNO}_3$ (pH = 6,45)
 2. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 : 2\text{HNO}_3$ (pH = 6,45)
- Concentrația : 10^{-1} M în MoO_3 .
Caracteristicile capilarei :
 $m = 3,83 \text{ mg s}^{-1}$; $t = 2,56''$.

Tabel 4

Caracteristicile unora dintre treptele polarografice din fig. 3

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 1,2\text{HNO}_3$ (pH = 6,45)	-0,72	23,0
$12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 : 2\text{HNO}_3$ (pH = 6,45)	-0,79	10,5

În tabelul 4 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele polarografice de pe polarogramele din fig. 3.

Polarogramele înregistrate pe soluțiile molibdenice la pH ~ 6,4, în absența și în prezența ionului fosfat (generator de heteropoliacizi), se deosebesc în mod considerabil, treapta polarografică specifică ionului paramolibdat, cu $E_{1/2} \sim -0,79$ V, reproducîndu-se în mai mică măsură în prezența ionului fosfat. Determinările respective pun în evidență influența ionului fosfat, chiar de la primii echivalenți de acid adăugați. Astfel, în acest domeniu de pH, concomitent cu formarea izopolimolibdaților se obțin și fosfo-molibdații inferiori. Fenomenul diferă de cel înregistrat în aceleași condiții de pH, în cazul soluțiilor ce conțin ionii molibdat și silicat, cînd echilibrele sînt deplasate în sensul formării izopolimolibdaților [2].

În fig. 4 sînt prezentate polarogramele înregistrate, în același proces de condensare, la pH ~ 5,9 (10 echiv. acid azotic).

În tabelul 5 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele polarografice, de pe polarogramele din fig. 4.

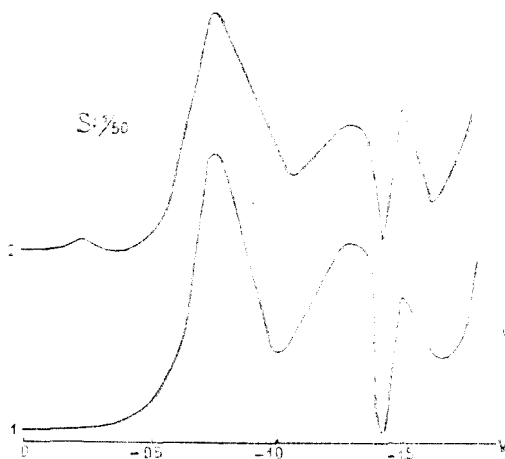


Fig. 4. Polarograme înregistrate la raporturile :

1. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 10\text{HNO}_3$ (pH = 5,90)

2. $12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 : 10\text{HNO}_3$ (pH = 5,90)

Concentrația : 10^{-1} M în MoO_3 .

Caracteristicile capilarei: $m = 3,83 \text{ mg s}^{-1}$; $t = 2,56''$.

Tabel 5

Caracteristicile unora dintre treptele polarografice din fig. 4

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 10\text{HNO}_3$ (pH = 5,90)	-0,76	56,5
$12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 : 10\text{HNO}_3$ (pH = 5,90)	-0,76	49,5

Polarogramele înregistrate pe soluțiile molibdenice la pH ~ 5,9, în absența și în prezența ionului fosfat, sînt asemănătoare, treapta polarografică specifică ionului paramolibdat reproducîndu-se în cea mai mare parte. Evident, la formarea fosfomolibdaților inferiori nu se consumă decît o mică parte din ionii molibdat, restul urmînd procesul normal de condensare care, în aceste condiții de pH, decurge cu formarea ionului paramolibdat.

În continuare, cu scăderea pH-ului soluției au loc noi regrupări și se produc noi compuși intermediari.

2. *Determinări la pH-uri < 3,60.* În aceste condiții echilibrele evoluează către formarea acidului fosfo-12 molibdenic, iar problema care se ridică este stabilirea condițiilor optime pentru obținerea acestui acid, din componenții respectivi.

În fig. 5 se prezintă variația, în funcție de pH-ul soluției, a înălțimii treptei polarografice caracteristică acidului fosfo-12 molibdenic, înregistrată pe soluțiile molibdenice în prezența ionului fosfat. Pentru comparație se marchează înălțimea aceleiași trepte polarografice, înregistrată pe o soluție preparată din cristalele heteropoliacidului studiat.

Pe baza analizei efectuate se ajunge la concluzia că pH-ul optim pentru obținerea acidului fosfo-12 molibdenic din componenți, concentrația soluției fiind 10^{-1} M în MoO_3 , este cuprins între limitele 1,57—1,67, ceea ce corespunde raportului :



3. *Formarea acidului fosfo-12 molibdenic în prezența ionului silicat.* În fig. 6 sînt prezentate comparativ polarogramele înregistrate pe o soluție molibdenică cu pH 1,5, ce conținea ionii fosfat și silicat și pe o soluție de acid fosfo-12 molibdenic.

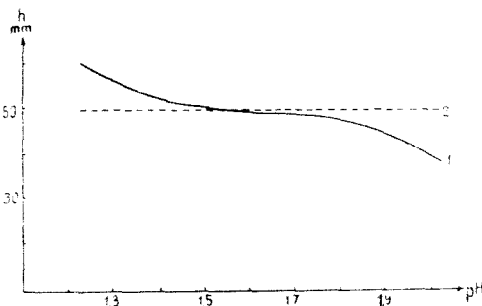
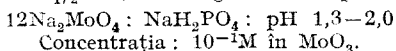


Fig. 5. 1. Variația înălțimii treptei polarografice cu $E_{1/2} = -0,27\text{V}$ înregistrată la raporturile :



Concentrația : 10^{-1} M în MoO_3 .

2. Linia punctată marchează înălțimea aceleiași trepte polarografice, înregistrată pe o soluție (cu aceeași concentrație) preparată din cristalele acidului fosfo-12 molibdenic

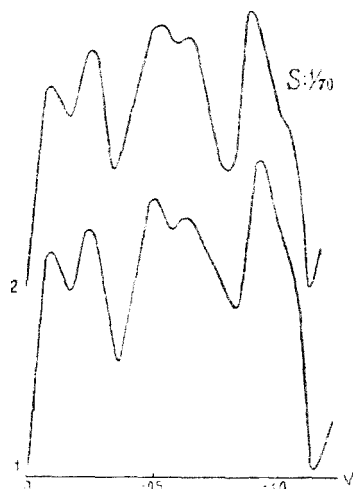


Fig. 6. Polarograme înregistrate pe soluțiile molibdenice :



2. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq.

Concentrația : 10^{-1} M în MoO_3 .

Soluție de bază : $\text{NaNO}_3 \sim \text{N}$.

Caracteristicile capilare :

$m = 3,83 \text{ mg s}^{-1}$; $t = 2,56''$.

În tabelul 6 sînt trecute caracteristicile uneia dintre treptele polarografice prezentate de acidul fosfo-12 molibdenic.

Tabel 6

Caracteristicile unora dintre treptele polarografice din fig. 6

Raportul componenților	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$12\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 :$ 25HNO_3	-0,23	12
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ aq	-0,23	12,5

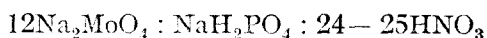
Polarogramele înregistrate pe cele două soluții sînt asemănătoare, ceea ce arată că imediat după acidularea soluțiilor molibdenice în prezența ionilor fosfat și silicat, în proporții corespunzătoare, echilibrele evoluează către formarea acidului fosfo-12 molibdenic, viteza de formare a acestui acid fiind mai mare decît cea a acidului silico-12 molibdenic forma stabilă, îmbătrînită.

Echilibrele evoluează în timp.

Concluzii.

— Prin acidularea unei soluții ce conține molibdat de sodiu și fosfat de sodiu în raport de 12 : 1 (conc. 10^{-4} M în MoO_3), la pH-uri $> 3,60$, se obțin diferiți compuși izopolimolibdenici (ex. paramolibdații) și fosfo-molibdenici (ex. fosfo-2 $^{1/2}$ molibdații apoi fosfo-6 molibdații), compușii fosfo-molibdenici inferiori formîndu-se chiar de la primii echivalenți de acid adăugați.

— La pH-uri $< 3,60$, în urma unor regrupări a compușilor intermediari, echilibrele evoluează înspre formarea compusului fosfo-12 molibdenic — domeniul optim de pH pentru obținerea acestui compus fiind cuprins între limitele 1,57—1,67 și corespunzînd raportului :



Echilibrele se stabilesc rapid.

— La acidularea unei soluții molibdenice ce conține ionii fosfat și silicat într-un raport corespunzător, se formează acidul fosfo-12 molibdenic, viteza de formare a acestui compus fiind mai mare decît a acidului silico-12 molibdenic. Echilibrele evoluează în timp.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Heyrovsky și J. Kuta, *Tratat de polarografie*, Ed. Acad. R. P. R. 1959, p. 123—126.
2. R. Ripan și N. Calu, *Studiu polarografic asupra formării acidului silico-12 molibdenic*; sub tipar (Bull. Soc. chim. France).
3. R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu și A. Mager, Bull. Soc. chim. France, **1958**, 1507.
4. M. Jean, Chim. Analyt., **37**, 125 (1955).
5. A. A. Babah — Zahreapin, Uspekhi Khim., **25**, 11, 1373 (1956).
6. J. W. Illingworth și J. F. Keggin, J. Chem. Soc., **1935**, 575

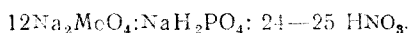
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФО-12 МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

При подкислении раствора, содержащего молибдат и фосфат натрия, в отношении 12:1 (концентрация 10^{-4} М в MoO_3), для синтеза фосфо-12 молибденовой кислоты, получаются — в зависимости от pH раствора — различные изополимолибденовые и

фосфомолибденовые соединения. Таким образом даже при добавлении первых эквивалентов кислоты (рН ~6,4), замечается образование низших фосфомолибдатов (напр. фосфо-2 $\frac{1}{2}$ молибдаты), а при большей кислотности имеют место новые перегруппировки, получаются новые промежуточные соединения (напр. фосфо-6 молибдаты). Однако при образовании низших фосфомолибдатов потребляется лишь часть ионов молибдата, а остальная часть следует нормальный процесс конденсации с образованием соответствующих изополимолибдатов (напр., при рН ~ 5, образуется парамолибдатовый ион).

Выше рН 3,60 (соответствующего точке эквивалентности на кривых потенциометрического титрования) равновесия развиваются в направлении образования фосфо-12 молибденового соединения, причём наилучшая область рН находится в пределах 1,57—1,67 и соответствует отношению:



Равновесия быстро устанавливаются.

При подкислении молибденового раствора, содержащего ионы фосфата и силиката, в соответствующем отношении образуется фосфо-12 молибденовая кислота, причём скорость образования больше чем у кремне-12 молибденовой кислоты.

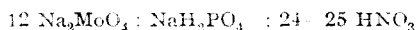
Равновесия устанавливаются во времени.

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA FORMATION DE L'ACIDE PHOSPHO-12 MOLYBDÉNIQUE

(Résumé)

Par acidulation d'une solution contenant du molybdate de sodium et du phosphate de sodium, dans la proportion de 12:1 (conc. 10^{-1} dans MoO_3), en vue d'effectuer la synthèse de l'acide phospho-12 molybdénique, on obtient — en fonction du pH de la solution — différents composés isopolymolybdéniques et phospho-molybdéniques. Ainsi, dès les premiers équivalents d'acides ajoutés (pH ~6,4), on enregistre la formation des phospho-molybdates inférieurs (ex. les phospho-2 $\frac{1}{2}$ molybdates) et, aux acidités plus élevées, il se produit de nouveaux regroupements et l'on obtient de nouveaux composés intermédiaires (ex. les phospho-6 molybdates). Mais la formation des phospho-molybdates inférieurs ne consomme qu'une partie des ions molybdate, le reste suivant le processus normal de condensation avec formation des isopolymolybdates correspondantes (ex., au pH ~5 se forme l'ion paramolybdate).

Après le pH 3,60 (qui correspond au point d'équivalence des courbes de titrage potentiométrique), les équilibres évoluent dans le sens de la formation du composé phospho-12 molybdénique — le domaine optimum du pH étant compris entre les limites 1,57—1,67 et correspondant au rapport :



Les équilibres s'établissent rapidement.

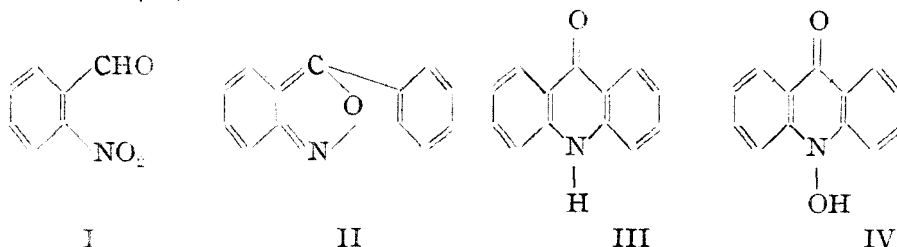
Avec l'acidulation d'une solution molybdénique contenant des ions phosphate et silicate dans une proportion correspondante, il se forme de l'acide phospho-12-molybdénique, la vitesse de formation de ce composé étant plus grande que celle de l'acide silico-12 molybdénique.

Les équilibres évoluent avec le temps.

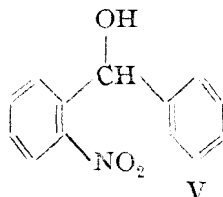
UNELE CONSIDERAȚIUNI ASUPRA MECANISMULUI DE
FORMARE A FENIL-ANTRANILILOR ÎN REACȚIA
LEHMSTEDT-TĂNĂSESCU

de
Z. FRENKEL

Într-o notă anterioară [1] s-a arătat că reacția L e h m s t e d t -
T ă n ă s e s c u [2] de condensare a o-n trobenzaldeilor (I) cu benzen sau
benzeni substituiți în mediu de acid sulfuric, este una din metodele de
sinteză importantă a fenilantranililor (II), acridonelor (III) și N-hidroxi-
acridonelor (IV).



După prezentarea mecanismelor de reacție [3,4] date de cei doi au-
tori, pe baza unor lucrări anterioare [5,6,7,8] cât și pe baza unor date
din literatură [9,10,11,12] s-au adus unele dovezi asupra formării o-nitro-
benzhidrolului (V) ca fază intermediară a reacției studiate. În acest sens
a fost sintetizat o-nitrobenzhidrolul (V) care în condițiile reacției L e h m s t e d t -
T ă n ă s e s c u a dat naștere acridonei.



Urmărind în continuare elucidarea mecanismului de forme a fenil-
antranililor (II) în reacția studiată, [2] am găsit alte noi dovezi asupra
participării o-nitrobenzhidrolului (V) ca prim produs intermediar al acestei

sinteze, concomitent reușind să elaborăm un mecanism plauzibil pentru formarea fenilantranililor (II) din benzhidroli (V).

În interpretările date acestor reacții au fost utilizate cu folos și rezultatele cercetărilor mai recente asupra reacției Baeyer [13,14,15].

Dacă se compară mersul reacției L e h m s t e d t—T ă n ă s e s c u cu cea a reacției B a e y e r [16], respectiv a variantei sale cu privire la aldehidele aromatice [13,17], se observă o serie de asemănări evidente.

Astfel se constată că atât prima cât și a doua reacție este în mod hotărîtor influențată de natura reactanților cu care intră în reacție aldehida inițială, cât și de felul substituenților care se mai găsesc greșați pe molecula aldehidei.

Mai mult, pe baza constatărilor noastre cât și a datelor din literatură [1, 3, 12, 13, 14, 18], foarte probabil între cele două reacții există o concurență și în funcție de natura reactanților se vor forma după un mecanism intermediar similar fie derivați fenilantranilici [19], fie trifenilmetanici [13], în unele cazuri fiind posibilă formarea concomitentă a celor două tipuri de substanțe, respectiv a produșilor lor de transformare [20]. Astfel condensarea o-nitrobenzaldehydelor cu halogenbenzeni în cataliză acidă [5, 6, 20] duce la formarea fenilantranililor și a produșilor lor de izomerizare acridonici.

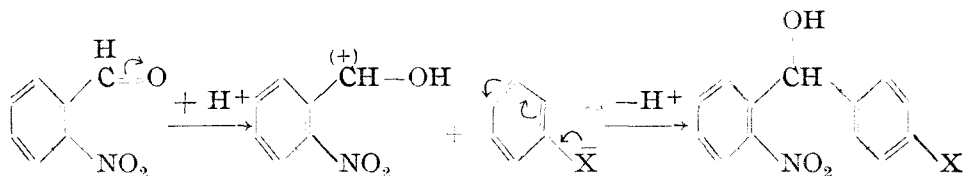
Aceleași o-nitrobenzaldehyde condensîndu-se cu fenolii în condiții similare [13] dau naștere la derivați trifenilmetanici.

Încercările de condensare a acestor o-nitrobenzaldehyde cu acid benzoic și nitrobenzen [8, 21] în condițiile amintite mai sus au rămas fără rezultat.

Deci, o primă condiție ca aldehidele studiate să se poată condensa cu nucleele aromatice în cataliză acidă, este ca aceste nucleee să aibă unu sau mai mulți atomi de carbon cu densitate electronică suficient de mare.

În ambele reacții [2, 13, 16, 17], prima fază a sintezei ar fi formarea unui benzhidrol, în unele cazuri izolabil, sau detectabil pe o altă cale [13].

Acest benzhidrol s-ar forma după un mecanism identic în ambele cazuri [1, 13] și anume prin atacul electofil al carbocationului asupra pozițiilor cu densitate electronică maximă a nucleelor aromatice substituite, mai ales în poziția para- față de substituent.



În cazul nucleelor aromatice substituite care nu pot forma astfel de centre cu densitate electronică mărită, condensarea nu mai are loc.

Dacă la condensarea o-nitrobenzaldehydelor cu halogenbenzeni [3, 5, 6, 20], benzen [3, 19, 22] și toluen [20] se compară randamentele în fenilantranil, respectiv în acridone sau N-oxiacridone, produșii de izomerizare a celor dintii, se constată o scădere treptată a randamentului, iar izolarea fenilantranililor de materiile rășinoase care-l însoțesc devine tot mai anevoioasă. De exemplu condensarea 2,4 dinitrobenzaldehydei cu

halogenbenzeni [3, 5, 6, 20] are loc cu randamente cu mult superioare față de condensarea aceleiași aldehide cu toluen [20]. În cazul condensării o-nitrobenzaldehydelor cu fenol se obțin, după cum s-a mai amintit, produși trifenilmetanici cu randamente mici [17] sau mediocre [13]. Și în acest caz între produșii de reacție se regăsesc cantități apreciable de materii rășinoase.

În ambele cazuri formarea acestor rășini se poate explica [13, 14] prin atacul electofil, de astădată repetat, al carbocationilor proveniți din aldehide sau, după cum se va vedea mai târziu din carbinoli, asupra celorlalte poziții activate libere (orto-) din nucleele aromatice, formându-se astfel moleculele mari, amorfe. În sprijinul acestei interpretări vine faptul cunoscut la acest tip de condensări, că atunci când pozițiile orto- ale reactanților sînt blocate, scade în mare măsură cantitatea de produși secundari rășinoși și crește în mod considerabil randamentul și puritatea produșilor principali de reacție [13, 15].

În primele cazuri, condensările au loc în mediul de acid sulfuric concentrat, fără ca reacțiile secundare de sulfonare a reactanților, care însoțesc totdeauna aceste sinteze, să influențeze prea mult asupra randamentelor produșilor de condensare.

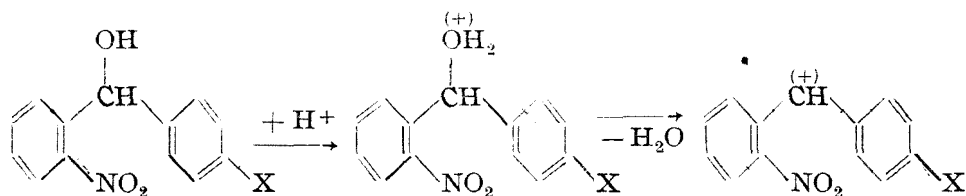
În ultimul caz, al fenolilor [13] sau al dimetilanelinei [14], pentru a evita ca sulfonarea să devină reacția principală [17], se impune utilizarea unor soluții mai diluate de acid sulfuric sau a unor acizi mai slabi, ca cel fosforic [23].

Din constatările de mai sus rezultă că transformarea benzhidrolilor intermediari în fenilantranili sau trifenilmetani ar avea loc ca urmare a unor reacții concurente, direcția principală a reacției fiind determinată de capacitatea de polarizare a reactanților.

În cazul condensării o-nitrobenzaldehydelor cu nucleee aromatice substituie cu substituenți electrondonori de capacitate mică (halogen) sau mijlocie (metil), produșii principali de reacție vor fi fenilantranilii și produșii lor de izomerizare.

La condensările cu nucleee aromatice cu substituenți puternic electron-donore (hidroxil sau dimetilamino-), respectiv cu atomi de carbon cu densitate mare electronică în nucleu, se pot izola, pe lângă produșii rășinoși, doar derivați trifenilmetanici.

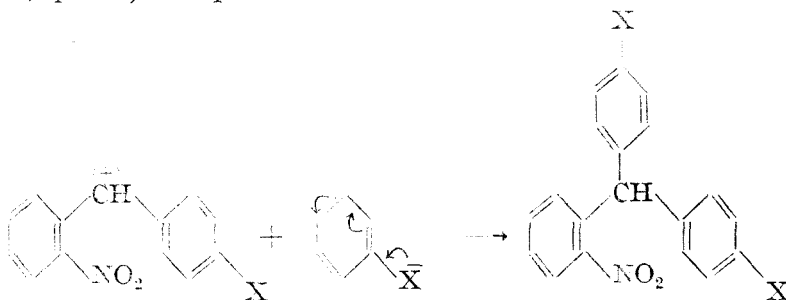
În ambele sinteze, sub influența mediului de reacție acid va avea loc transformarea carbonului carbinolic într-un carbocation prin legarea unui proton urmată de eliminarea unei molecule de apă [14, 15]



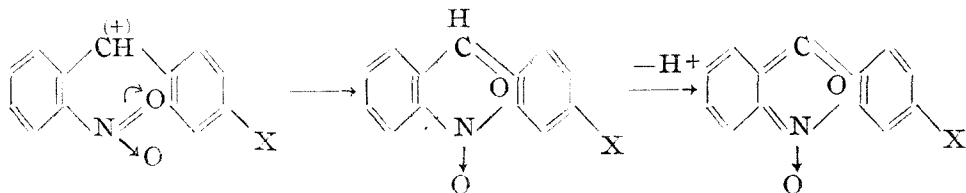
Scindarea legăturii C-O la benzhidroli se face în general cu multă ușurință, în unele cazuri ea avînd loc chiar și sub acțiunea apei [24].

Prezența unor grupări atrăgătoare de electroni (nitro-) în moleculă, favorizează și mai mult această scindare [25].

Carbocationul format poate reacționa mai departe în două moduri diferite și anume: Dacă în mediul de reacție se găsesc nuclee aromatice cu atomi de carbon cu densitate electronică mare, condensarea are loc cu încă o moleculă aromatică, formându-se un derivat trifenimetanic alături de rășini, produși de policondensare.



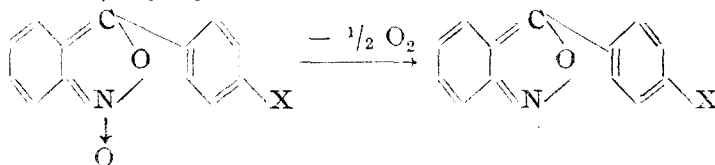
Dacă reactantul nu are astfel de centre puternic electronegative, stabilizarea moleculei va avea loc prin atragerea de către carbocation a perechii de electroni neparticipanți a unuia din oxigenii funcțiunii nitrospațial apropiate, și expulzarea concomitentă a unui proton, formându-se astfel ciclul izoxazolic al N-oxofenilantranilului.



În sprijinul acestui mecanism vin și rezultatele cercetărilor recente asupra formării ciclului izoxazolic în molecula antranililor, prin care cu ajutorul oxigenului marcat s-a putut dovedi în mod incontestabil că la formarea ciclului ia parte unul din oxigenii legați de atomul de azot [26].

N-oxofenilantranilul, recent sintetizat pe o altă cale, fiind pus în condițiile reacției L e h m s t e d - T ă n ă s e s c u, a dat naștere acridonei, ceea ce aduce o dovadă indirectă asupra apariției acestui derivat între produșii intermediari ai reacției studiate [27].

De la acești N-oxo-fenilantranili, probabil puțin stabili, se ajunge prin pierderea oxigenului N-oxidic la fenilantranili stabili, izolabili dintre produșii de reacție [5,6].



Este de menționat că oxigenul N-oxidic în unele cazuri este foarte mobil [28], la N-oxofenilantranili eliminarea lui fiind foarte probabil favorizată de mediul puternic acid sau de un alt factor încă nedecelat.

În reacția Baeyer randamentul în produși finali ai sintezei este determinat de prima reacție mai lentă de formare a benzhidroliilor intermediari [14]. Prin analogie aceeași reacție lentă trebuie să fie hotărâtoare și în ceea ce privește randamentele în fenilantranili și produșii lor de izomerizare.

Un alt factor care influențează în mod identic ambele reacții, este natura substituentului sau substituenților grefați pe nucleul benzaldehidei respectiv o-nitrobenzaldehydei.

Pe baza unor cercetări minuțioase făcute asupra reacției Baeyer, în cazul condensării dimetilalanilinei cu benzaldehide para-substituite, s-a constatat că variind substituenții benzaldehidelor, randamentul în derivați trifenilmetanici scade cu creșterea caracterului electron-donor al substituentului [14]. Cele mai bune randamente s-au obținut plecând de la p.-nitrobenzaldehydă, cele mai slabe de la p.-dimetilaminobenzaldehidă.

Fenomenul se explică prin variația capacității de formare a carbocati-onului în funcție de natura substituentului. Ca urmare capacitatea de formare mai mare a carbocationului va favoriza reacția de formare a benzhidroliilor, determinantă în ceea ce privește randamentul în produși finali [14].

După cum era de așteptat, și în cazul reacției L e h m s t e d t—Tă n ă s e s c u la natura substituentului grefat pe molecula o-nitrobenzaldehydei influențează în același mod mersul reacției. În acest sens sînt semnificative exemplele următoare :

2,4-Dinitrobenzaldehyda se condensează cu multă ușurință cu halogenbenzeni dînd cu randamente bune fenilantranili și produșii lor de izomerizare [5,6,20].

0—Nitrobenzaldehyda nesubstituită reacționează cu halogenbenzeni, în acest caz însă randamentul este mai scăzut ca în cazul precedent. [22]

5-Hidroxi- și 5 metoxi-benzaldehida nu se condensează cu halogenbenzeni în condițiile reacției L e h m s t e d t - T ă n ă s e s c u [29]. Aceste comportări diferite pot fi explicate în același mod ca și în cazul reacției B a e y e r. Rezultă că substituenții electron-acceptori ai o-nitrobenzaldehydei ușurează reacția L e h m s t e d t - T ă n ă s e s c u, cei electron-donori îngreunează sau împiedică mersul reacției.

Din cele de mai sus rezultă o serie de comportări analoge ale reactanților în reacția B a e y e r și L e h m s t e d t - T ă n ă s e s c u ceea ce pledează pentru existența unor faze intermediare identice în cele două reacții studiate.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silberg și Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem, fasc. 2, 53 [1962].
2. H. Krauch și W. Kunz, *Namenreaktionen der Organischen Chemie*, Heidelberg, 1961, p. 287.
3. K. Lehmsstedt, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 834 [1932].
4. I. Tănăsescu și M. Macarovici, Bull. Soc. chim. France, **53**, 372 [1933].
5. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Studii și Cercetări chim. Acad. R. P. R., T. IV, 227 [1956].
6. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Bull. Soc. chim. France **1960** 693.
7. I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 145 [1959].
8. Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 2, 131 [1961].
9. A. Kliegl, Ber. dtsch. chem. Ges., **47**, 1629 [1914].
10. E. Bamberger, Ber dtsch. chem. Ges., **42**, 1716 [1909].
11. A. Albert, *The Acridines*, London 1951 p. 101.
12. M. Acheson, *Acridines*, New-York, 1956 p. 166.
13. Y. E. Driver și S. F. Mok, J. Chem. Soc. **1955**, 3914.
14. E. F. Prat și L. Q. Green, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 275 [1953].
15. J. E. Driver și J. B. Sousa, J. Chem. Soc, **1954**, 985.
16. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges., **5**, 1089 [1872], **6**, 221 (1873), **7**, 1190 [1874].
17. A. Russanov, Ber. dtsch. chem. Ges., **22**, 1944 [1889].
18. Y. Ogata și M. Okano, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1459 [1950].
19. I. Tănăsescu și E. Ramonțianu, Bull. Soc. chim. France (4) **53**, 918 [1933].
20. I. Tănăsescu, L. Almási și A. Hantz, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **1**, 105 [1960].
21. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, **41**, 528 [1927].
22. I. Tănăsescu și V. Fărcășan, Anal. Acad. R. P. R., seria A. II. Mem. 16 [1949].
23. I. Tănăsescu și T. Simonescu, J. prakt. Chem., **141**, 311 [1934].
24. H. P. Balfe și colab., J. Chem. Soc., **1942**, 605.
25. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc. **1936**, 355.
26. I. I. Kухтенко, Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., **132**, 609 [1960].
27. H. Szmant și Ch. H. Harmuth, J. Amer. chem. Soc., **81**, 962 [1959].
28. I. Tănăsescu și L. Ramonțianu, Bull. Soc. chim. France **1**, 547 [1934].
29. I. Tănăsescu și V. Fărcășanu, Lucrările sesiunii generale științifice ale Academiei R. P. R. 2—12 VI 1950.

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВ В РЕАКЦИИ ЛЕМШТЕТА — ТЭНЭСЕСКУ

(Резюме)

На основании предыдущих работ [1,5,6,7,8] и некоторых имеющихся в литературе данных [9,10,11,12] приводятся новые доводы в связи с образованием о-нитробензгидролов как промежуточных продуктов в изучаемой реакции.

При сравнении хода реакции Лемштета-Тэнэсеску с реакцией Байера [13,14, 15] автор устанавливает ряд очевидных сходств этих реакций и приходит к заключению, что обе реакции претерпевают решительное влияние природы заместителей, находящихся в ароматических ядрах и входящих в реакцию, а также влияние природы заместителей, находящихся на молекуле исходных альдегидов.

В работе дается и возможный механизм образования фенилантранилов в реакции Лемштета-Тэнэсеску.

CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DE FORMATION DES PHÉNYLANTHRANYLE S DANS LA RÉACTION LEHMSTEDT-TĂNĂSESCU

(R é s u m é)

Sur la base de travaux antérieurs [1,5,6,7,8] et de données fournies par la littérature du sujet [9,10, 11, 12] on apporte des données nouvelles sur la formation des o-nitrobenzhydrols comme produits intermédiaires dans la réaction étudiée.

En comparant la marche de la réaction de Lehmstedt-Tănăsescu avec celle de Baeyer [13, 14, 15], on constate entre elles une série d'analogies évidentes et l'on aboutit à la conclusion que les deux réactions sont influencées de façon décisive par la nature des substitués situés sur les molécules aromatiques entrant en réaction, ainsi que par celle des substitués greffés sur la molécule des aldéhydes du départ.

On décrit aussi un mécanisme plausible de formation des phénylanthranilyles dans la réaction Lehmstedt-Tănăsescu.

SPECTRELE INFRAROȘII ALE UNOR NEELECTROLIȚI DE TIPUL BIS-DIMETILGLIOXIMATO-ACIDO-AMIN-COBALT (III)

Nota XII¹

de

Acad. RALUCA RIPAN, Cs. VÁRHELYI și ERICA HAMBURG

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj, 13-14 iunie 1964

Cercetările spectroscopice în infraroșu asupra combinațiilor complexe cobalt(III)-aminice au luat un avânt puternic abia în ultimul deceniu. S-au studiat mai detaliat spectrele derivaților amoniacali sau etilendiaminici, care au o structură relativ simplă (de exemplu: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$).

În spectrele lor, în afară de benzile caracteristice diferitelor vibrații ale legăturilor N-H, Me-N, C-N, C-H, în general nu apar alte benzi [1-5].

Spectrele IR ale dimetilgloximaților cobaltici sînt mult mai complicate decît ale celor compleșilor cobaltici clasici, deoarece în afară de vibrațiile moleculare mai sus amintite apar și o serie de alte benzi caracteristice legăturilor C=N, N-O, O-H, etc.

Primele studii efectuate asupra unor dimetilgloximați, ca $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]$ au dus la cîteva rezultate interesante [6-7].

S-a presupus că la interpretarea spectrelor IR ale combinațiilor bis-dimetilgloximato-cobaltice trebuie să pornim de la spectrele α -dioximelor și al bis-dimetilgloximato-nichelului [8-9].

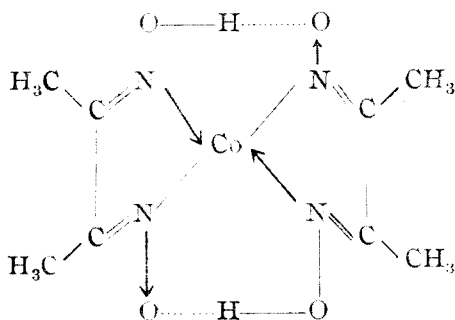
În spectrul IR al acestei combinații s-a găsit o bandă slabă la o frecvență de 1775 cm^{-1} , care a fost atribuită vibrațiilor legăturii de hidrogen intramolecular O-H...O, deoarece dispăre din spectru după deuterizare. Existența unor legături de hidrogen foarte stabile în molecula dimetilgloximei de nichel s-a dovedit de altfel și prin analiza roentgenostructurală.

În spectrele dimetilgloximaților cobaltici mai sus amintiți s-a găsit de asemenea o bandă slabă la o frecvență de $1700-1725 \text{ cm}^{-1}$, care se

¹ Nota XI: R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Hamburg, Studii și Cercetări Chim. Fiz. Cluj, nr. 2 [1963] (sub tipar).

datorește probabil legăturilor de hidrogen intramolecular $O \cdots H - O$, în mod analog cu derivatul de nichel.

Existența acestei legături de hidrogen intramolecular este o dovadă directă în favoarea configurației *trans*- a derivaților bis-dimetilgloximato-cobaltici și a structurii planare a grupeii atomice :



În favoarea acestei presupuneri pledează și faptul că nu s-a găsit banda susmenționată în spectrul neelectrolitului $[Co(DH)_3]$, la care nu este posibilă formarea legăturilor de hidrogen. Banda susmenționată dispăre prin deuterizarea dimetilgloximaților respectivi, precum și în cazurile când dimetilgloxima este înlocuită cu eterul său monometilic. De exemplu în combinația $[Co(D-CH_3)_2(NH_3)_2]X$ nu există legături de hidrogen.

S-a aflat de asemenea că la 1080 și 1240 cm^{-1} se găsesc 2 benzi care pot fi atribuite vibrațiilor de valență a legăturii $N-O$.

Apariția celor două benzi se datorește faptului că una dintre grupările oximice $=N-OH$ este ionizată : $=N-O^-$.

Apariția acestor două benzi este de așteptat și în cazul dimetilgloximaților de cobalt.

După cum se știe, vibrația de întindere $C=N$ în oximele simple se găsește la $1620-1660\text{ cm}^{-1}$, iar prin formarea chelaților această frecvență se deplasează spre valori mai mici. De exemplu, în cazul dimetilgloximatului de nichel la 1560 cm^{-1} , iar la derivatul de paladiu la 1550 cm^{-1} .

Dimetilgloximații cobaltici sînt combinații complexe interorbitale și din această cauză este de așteptat ca și în aceste cazuri frecvența vibrației de întindere $C=N$ să se deplaseze spre valori mai mici.

La dimetilgloximații cobaltici cu amine aromatice apar și o serie de alte benzi caracteristice diferitelor moduri de vibrație ale legăturii $N-H$, $C=C$, etc.

Într-o lucrare anterioară am interpretat spectrele IR ale 17 dimetilgloximați cobaltici de tipul $[Co(DH)_2(Amin)_2] X$ [10].

În lucrarea de față s-au examinat spectrele infraroșii ale unor neelectroliti de tipul bis-dimetilgloximato-acido-amin-cobalt(III) : $[Co(DH)_2(Amin)X]$, unde „Amin” este o amină aromatică, iar „X” = Cl, J, NO_2 sau SCN.

S-au studiat următoarele combinații :

- | | |
|--|--|
| 1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenetidin})\text{Cl}]$ | 9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ picolin})\text{J}]$ |
| 2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenetidin})\text{J}]$ | 10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolin})\text{J}]$ |
| 3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenetidin})\text{J}]$ | 11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ picolin})\text{NO}_2]$ |
| 4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenetidin})\text{Cl}]$ | 12. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ picolin})\text{SCN}]$ |
| 5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})\text{SCN}]$ |
| 6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})\text{SCN}]$ |
| 7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})\text{J}]$ | 15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluilendiamin})\text{Cl}]$ |
| 8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})\text{J}]$ | |

Sinteza acestor combinații a fost publicată într-o serie de lucrări anterioare [11—13].

Partea experimentală. Spectrele de absorpție în infraroșu în intervalul de 400—cca. 2200, respectiv 2800—3500 cm^{-1} au fost obținute cu un spectrofotometru UR 10 „Carl Zeiss Jena“ utilizându-se prisme de bromură de potasiu, de clorură de sodiu și de fluorură de litiu. A fost folosită tehnica discului de bromură de potasiu.

Spectrele de absorpție ale combinațiilor nr. 1—15 prezintă în general 12—15 benzi în jurul frecvențelor : 460—480, 510, 550, 770—780, 800—820, 980, 1030, 1090, 1150, 1240, 1360—1380, 1460, 1518, 1570, 1610, 2920, (în unele cazuri la 2110), precum și la 3100, 3200 cm^{-1} .

Poziția și intensitatea relativă a benzilor de absorpție sînt trecute în tabelul 1, iar curbele de absorpție sînt reprezentate în figurile 1—14. Pentru compararea intensităților relative ale benzilor s-au luat cinci grade de intensitate : „f.i.“ foarte intens, „i“ intens, „m“ mediu, „s“ slab ; și „f.s.“ foarte slab.

Atribuirea benzilor la diferite moduri de vibrație a fost efectuată folosind datele din literatură [1—9, 14—17].

Astfel benzile observate în regiunea 3250—3300 ; și 3130—3200 cm^{-1} sînt atribuite vibrațiilor simetrice și antisimetrice de întindere ale legăturii N—H. Aceste vibrații care apar la aminele aromatice primare libere la valori mult mai mari : 3500 cm^{-1} și 3300 cm^{-1} , dovedesc că legăturile chimice care se formează între azotul aminelor primare și atomul central de cobalt au un caracter net covalent. Deplasarea acestor benzi la combinațiile complexe, față de cele aflate la aminele libere atinge valori de 150—250 cm^{-1} . În cazul combinațiilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})\text{Cl}]2\text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apar benzi și la 3550, respectiv 3450 cm^{-1} din cauza prezenței apei de cristalizare (vibrațiile de valență O—H).

În cazul derivatului meta-toluilendiaminei cu o grupă —NH₂ liberă apar două alte benzi la 3451 și 3360 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de valență N—H. În acest caz spectrul IR arată clar diferența între vibrațiile grupei NH₂ libere și celei angajate la formarea complexilor.

Banda observată de Nakahara [6—7] la 1700—1725 cm^{-1} în cazul unor dimetilgloximați cobaltici am pus-o în evidență la majoritatea neelectroliților studiați. Această bandă constituie probabil o dovadă directă asupra configurației geometrice trans-a dimetilgloximaților de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$, respectiv asupra structurii coplanare a grupării $\text{Co}(\text{DH})_2$.

Maximale benzilor de absorbtie in cm^{-1} ale

Nr.	Formula substantei	Frecvența					
1	[Co(DH) ₂ (o-fenetidin) ₂ Cl]	3279i	3080m	1700?	1570fi	1481m	1371i
		3150m	2980m 2929i	1619s	1510fi	1465m 1443m	1349i 1300i
2	[Co(DH) ₂ (o-fenetidin) ₂ J]	3242i	3102i	1720fs	1571fi	1402m	1399m
		3195i	2986m 2919i	1705fs 1618s	1503fi	1468m 1445m	1368m 1350m
3	[Co(DH) ₂ (p-fenetidin) ₂ J]	3268m	2980m	1720fs	1599m	1480i	1371i
		3221m	2925i	1703fs 1613s	1568fi 1513fi	1444m	1307i
4	[Co(DH) ₂ (p-fenetidin) ₂ Cl]	3550m	3065m	1700?	1575fi	1481i	1375i
		3440m	2985m	1616s	1518fi	1446i	1342s
		3200m	2925m	1600s		1402m	1308fi
5	[Co(DH) ₂ (α -naftilamin) Cl]2H ₂ O	2550m	3125s	1700?	1570fi	1461m	1378fi
		3450m	3055i	1635m	1521m	1448m	
		3255s	2918s			1405i	
6	[Co(DH) ₂ (β -naftilamin) Cl] 2H ₂ O	3550m	3065m	1718fs	1568fi	1445m	1374fi
		3460m	2921s	1630s 1603s	1520m		
7	[Co(DH) ₂ (α -naftilamin) ₂ J]	3235fs	3095m	1710s	1570fi	1450m	1372fi
		3160m	3050fs	1630fs 1605m	1520m	1403i	1307m
8	[Co(DH) ₂ (β -naftilamin) ₂ J]	3220m	3049m	1722fs	1571fi	1470m	1370i
		3150s		1634m 1600m	1519fi	1440m	1325s
9	[Co(DH) ₂ (β -picolin) ₂ J]	3160m	3090fs	1720s	1564fi	1490s	1371fi
		3110m	3040m 2919m	1710s 1655m	1539fs	1440m	1305m
10	[Co(DH) ₂ (γ -picolin) ₂ J]	3078m	2918m	1740s	1568fi	1477s	1374fi
		3041m		1718s 1690s 1625fi	1518m	1445fi	
11	[Co(DH) ₂ (β -picolin) ₂ NO ₂]	3410m	3140m	1750s	1575fi	1418fi	1378fi
		3353m	2990s	1722s	1518s		1330fi
		3260m		1636m			1309m
12	[Co(DH) ₂ (γ -picolin) ₂ SCN]	3310m	2920m	1660s	1572fi	1472s	1373fi
		3150m				1442m	1311i
13	[Co(DH) ₂ (α -naftilamin) SCN]	3198m	2113fi	1740fs	1568fi	1480s	1370i
		3114i		1721fs 1615i	1520s	1445fs 1403m	1310f
14	[Co(DH) ₂ (β -naftilamin) SCN]	3200i	2920s	1765s	1568fi	1470s	1378fi
		3110fi	2113fi	1722s 1690s 1617i	1520i	1440m	
15	[Co(DH) ₂ (m-tolulendia- min) ₂ Cl]	3451i	3130s	1718s	1573fi	1476m	1370i
		3360i	3058i	1640i	1518i	1443m	1341s
		3228m	2918s	1610m			1312i

"fi" = foarte intens, "i" = intens, "m" = mediu

"s" = slab "fs" = foarte slab

combinațiilor de tipul $[Co(DH)_2(Amt)_X]$

Tabelul 1

in cm⁻¹

1265i 1245fi 1220fs	1170m	1099i 1045i	983m 930i	830s 806s	776fi	650s 600m	575m 512fi	
1298fi 1260fi 1245fi	1160s 1140m 1120s	1094i 1042i 1003fs	980s 931i 903s	802fs 829s	790m 776fi		598m 567m 515fi	476m 433fi
1288fs 1245fi	1186i	1092i 1042i	980m 928fs 908fs	833i	770m 740s		565m 513fi	430i
1250fi	1180m	1097fi 1050i	985s 929s	842fi	774i		565i 512fi	476m 426i
1277fs 1244fi		1099fi 1041m 1020m	984m	830s 800fi	786fi 775i		581m 514fi	463i
1272fs 1243fi	1199m 1165m	1095fi 1021m	981m 960m	899m 868m 829i	775fi	655m 618m	550m 517fi	478i 457m
1273s 1242fi	1160m	1094fi 1041m 1018m	980m	882s 865fi	790i 770m		565m 512fi	475m 465m 425m
1270s 1240fi	1164i	1093fi 1020i	983m 960m	895m 863m 820fi	774fi	648m 618m	555m 511fi	480fi
1240fi 1203m	1155m	1094fi 1044fs	983m 950s 929s	897fs 804fi	773fi 750i 731s	695m 658s	570m 515fi	485m 476s 434m
1242fi 1220i	1185fs	1095fi 1074m 1036i	994fs 980i 956fs	890fs 819fi	794fs 774i 735m	664m 643fs 610fs	568m 550m 515fi	496i 434fi
1241fi	1158s	1093fi 1027i 1009fs	987i 943fs	875s 824fi	781fs 775s		599m 542m 512i	470m 445s 420i
1244fi	1163fs 1150fs	1095fi 1032m 1005s	982m 960fs 928fs	823fs 815fs	774i 710m		539s 514fi	487s 466m 434fi
1248fi	1171m 1144m	1095fi 1040m 1021m	980m 959s	880fs 805fi	791fi 772i 728m	669s 645s	571m 512fi	474m 464m 430i
1246fi	1160i 1141m	1094fi 1028m	982m 960m 905m	870m 821fi	785m 779i 700m	650i 618m	550m 512fi	485m 462m 425m
1245fi	1168m 1141m	1097fi 1032s 1003s	984m 910m	863s 810m	775i 758m	647m	584fs 512fi	491s 462m 444m 425m

La toate substanțele examinate apare o bandă foarte intensă la $1560-1570\text{ cm}^{-1}$, care se poate atribui fără îndoială vibrației de legătură $C=N$.

În regiunea $1610-1510\text{ cm}^{-1}$ apar în general trei benzi: banda vibrațiilor de valență $C=C$ ($1593-1603\text{ cm}^{-1}$), cea a vibrațiilor de deformare antisimetrică a legăturii $-NH_2$ ($1610-1560\text{ cm}^{-1}$) precum și cea a vibrațiilor de legătură $C=N$. Ultima bandă se poate identifica la toate combinațiile examinate, deoarece apare și în spectrele derivaților cu baze terțiare (picolină). Atribuirea celorlalte benzi la anumite moduri de vibrații nu este o problemă ușoară din cauza unor suprapuneri.

La $1340-64\text{ cm}^{-1}$ apare o bandă la majoritatea derivaților aminelor primare, care se poate atribui frecvenței de deformare simetrică a legăturii $-NH_2$. Această bandă lipsește din spectrele neelectroliților ale β și γ picolinei.

Banda foarte intensă observată la o frecvență de $1240-1245\text{ cm}^{-1}$ la combinațiile nr. 1-15 se poate atribui fără îndoială vibrației de întindere a legăturii $N-O$. Această bandă apare și în spectrul dimetilglioximatului de nichel la 1235 cm^{-1} , respectiv într-al aceluia de paladiu la 1250 cm^{-1} . A doua bandă caracteristică a vibrației de întindere a legăturii $N-O$ apare la $1093-1099\text{ cm}^{-1}$ la toate combinațiile examinate indiferent de natura aminei coordonate.

Banda observabilă la $980-985\text{ cm}^{-1}$ se poate atribui probabil vibrației de deformare perpendiculară pe planul legăturii $O-H$ a grupei oximice neionizate, iar banda de la $830-860\text{ cm}^{-1}$ vibrației de deformare perpendiculară pe planul legăturii NH_2 . Ultima vibrație nu se prezintă în spectrele combinațiilor cu β - și γ -picolină.

La neelectrolitul bis-dimetilglioximato-nitro- β -picolin-cobalt(III) se mai observă trei alte benzi foarte intense, și anume la frecvențele de 1418 , 1330 și 824 cm^{-1} , care sînt caracteristice ligandului nitro- ($-NO_2$) legat direct de metal în sfera interioară de coordonare. Dintre acestea primele de la 1418 și 1330 cm^{-1} se pot atribui vibrațiilor de valență $N-O$, iar cea din urmă vibrațiilor de deformare $O-N-O$.

Datorită prezenței grupei NCS în anumiți derivați ai naftilaminei și ai γ picolinei (combinațiile 12-14) apar și benzile caracteristice ale acestui ligand.

După cum se știe, grupa NCS^- liberă are trei benzi caracteristice în IR și anume la 2066 , 470 și 743 cm^{-1} , dintre care prima corespunde vibrațiilor de valență $C\equiv N$, iar cele de la 470 și 743 cm^{-1} se datoresc vibrațiilor de deformare, respectiv de valență ale legăturii $C-S$.

Prin formarea unor legături coordinative caracterul triplu al legăturii $C\equiv N$ descrește, iar tendința spre formarea legăturii duble a grupării $C-S$ crește. Acest fapt reiese din mărimea deplasării benzilor respective.

La rodanato-complecșii cobaltici mai simpli, ca de exemplu: $[Co(NH_3)_5NCS]Cl_2$, $1,2-[Co(en)_2ClNCS]ClO_4$, a $1,6[Co(en)_2(NCS)_2]Cl$ banda $\nu_{C\equiv N}$ se află în jurul $2120-2140\text{ cm}^{-1}$, iar cea a ν_{C-S} la $810-790\text{ cm}^{-1}$. La combinațiile nr. 12, 13 și 14 vibrațiile de valență $\nu_{C\equiv N}$ se prezintă la fel la 2113 cm^{-1} sub formă de bandă foarte intensă, ascuțită.

Benzile corespunzătoare vibrațiilor legăturii C—S nu le-am putut identifica cu precizie din cauza unor suprapuneri în regiunile respective.

Poziția benzii $\nu_{C=N}$ totuși ne arată, că fixarea ligandului bifuncțional NCS se realizează nu prin atomul de sulf, ci prin intermediul azotului, la fel ca și la rodanato-pentaminele și dirodanato-tetraminele de cobalt. Caracterul legăturii Co—NCS este identic cu cel al rodanato-complecșilor de cobalt, în același timp fiind mai ionic, decât al complecșilor rodanato-cromici ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Cl}$).

În ceea ce privește benzile corespunzătoare vibrațiilor Co—N, Co—Cl, Co—J, acestea apar la frecvențe sub 400 cm^{-1} și din această cauză nu sînt accesibile cercetărilor noastre.

Foarte probabil aceste benzi se deplasează într-o anumită direcție în funcție de natura aminelor sau a resturilor acide în sfera interioară de coordinare.

Concluzii. Din cercetările spectroscopice rezultă faptul că neelectrolitii de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ au un caracter net covalent. Gradul de covalență al legăturilor metal-ligand (cu grupe oximice) are aceeași valoare la toate combinațiile examinate, natura liganzilor de amine aromatice și de resturi acide neinfluențînd caracterul legăturilor ($\nu_{C=N}$, ν_{N-O} , ν_{N-OH} au valori identice la toate substanțele examinate).

Comparînd frecvențele $\nu_{C=N}$, ν_{N-O} , ν_{N-OH} ale neelectrolitilor nr. 1—15, cu frecvențele corespunzătoare ale sărurilor binare de tipul bis-dimetilglioximato-diamin cobaltic: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ studiate într-o lucrare anterioară [10], se poate constata că, poziția benzilor corespunzătoare vibrațiilor $\nu_{C=N}$, ν_{N-O} , ν_{N-OH} nu se modifică de loc prin schimbarea unui ligand aminic la un rest acid:



Ne putem aștepta la o deplasare mai considerabilă a benzilor corespunzătoare dacă se înlocuiesc grupele de dimetilglioximă cu alte α -dioxime, ca de exemplu α -benzildioxima, furildioxima, etc.

Frecvențele vibrațiilor de valență simetrice și antisimetrice ale legăturii N—H variază de la caz la caz în funcție de natura aminelor aromatice coordonate.

În rodanato-neelectrolitii mai sus menționați caracterul legăturii Co—NCS este identic cu cel al rodanato-pentaminelor- și dirodanato-tetraminelor de cobalt.

Banda foarte slabă observată la $1700-1720 \text{ cm}^{-1}$ este o dovadă directă în favoare a configurației trans- a neelectrolitilor bis-dimetilglioximato-cobaltici.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Lecompte, C. Duval, *Bull. Soc. chim. belges* (5) **12**, 678 [1945].
2. J. P. Faust, J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5346 [1954].
3. D. G. Hill, A. F. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1219 [1956].
4. P. E. Merritt, S. E. Wiberley, *J. Phys. Chem.*, **59**, 55 [1955].
5. G. F. Svatos, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6159 [1955].
6. A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 473 [1955].
7. A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 207 [1955].
8. R. Blinc D. Hadji, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4536.
9. R. E. Rundle, M. Parasol, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1487 [1952].
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Hamburg, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, II, [1963] sub tipar.
11. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 19 [1962].
12. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. I.* [1963] sub tipar.
13. Cs. Várhelyi, B. Böhm, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. I.* [1964] sub tipar.
14. M. Chamberlain, J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6412 [1959].
15. I. R. Beattie, H. J. Tyrrell, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2849.
16. R. B. Penland, T. J. Lane, J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 887 [1956].
17. L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **27**, 665 [1957].

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ТИПА
БИС-ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТО-АЦИДО-АМИНО-КОБАЛЬТОВЫХ-(III)
СОЕДИНЕНИЙ (XII)

(Резюме)

Авторы изучили инфракрасные спектры 15 соединений из класса неэлектролитов типа бис-диметилглиоксимато-ацидо-амино-кобальтовых-(III) соединений: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})\text{X}]$, где „DH“ представляет собой радикал диметилглиоксима: $\text{CH}_3-\text{C}(\equiv\text{N}-\text{OH})-\text{C}(\equiv\text{N}-\text{O}\dots)-\text{CH}_3$, „Амин“= орто-фенстидин, пара-фенстидин, α -нафтиламин, β -нафтиламин, β -пиколин, γ -пиколин, мета-толуилендиамин, а „X“ = Cl, J, NO_2 , SCN.

Абсорбционные спектры в ИК лучах в интервале 400–2600 (2200) и 2900–3500 cm^{-1} были получены спектрофотометром UR-10—Carl Zeiss Jena.

Из проведенных исследований вытекает, что степень ковалентности связей металла-лиганда (с оксимовыми группами) является одинаковой у всех изучаемых в настоящей работе неэлектролитов, а также у бинарных электролитов типа бис-диметилглиоксимато-диамин-кобальтовых солей: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{X}$, изученных в предыдущей работе [10].

Спектры в ИК лучах показывают, что вышеуказанные неэлектролиты являются межорбитальными комплексными соединениями четко ковалентного характера, вытекающего из смещения некоторых основных полос свободного диметилглиоксима, по сравнению с кобальтовыми диметил-глиоксимами. ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$, $\nu\text{N}-\text{OH}$ и т.д.)

Очень слабая полоса, замеченная около частоты 1700–1730 cm^{-1} вероятно является прямым доказательством в пользу транс-геометрической конфигурации производных $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})\text{X}]$ и планарной структуры группировки $\text{Co}(\text{DH})_2$ с внутримолекулярными водородными связями: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [6–7].

Положение полосы $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ в спектрах роданато неэлектролитов указывает на то, что фиксация бифункционального лиганда XCS осуществляется посредством азотного атома, так же как у кобальтовых роданатопентаминов и роданатотетрааминов [14].

LES SPECTRES INFRA-ROUGES DE NON-ÉLECTROLYTES DU TYPE BISDIMÉTHYL-
GLYOXIMATO-ACIDO-AMINE-COBALT (III)

(Note XII)

(Résumé)

Les auteurs ont étudié les spectres infra-rouges de 15 combinaisons de la classe des non-électrolytes du type bis-diméthylglyoximato-acido-amine-cobalt-(III) : $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})\text{X}]$, où „DH” représente le radical de la diméthylglyoxime : $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{N}-\text{OH}) - \text{C}(=\text{N}-\text{O} \dots) - \text{CH}_3$, „Amine” = ortho-phénétidine, para-phénétidine, α -naphtylamine, β -naphtylamine, β -picoline, γ -picoline, méta-toluilène-diamine, et „X” = Cl, J, NO_2 , SCN.

Les spectres d'absorption dans l'IR, dans l'intervalle 400–2000 (2200) et 2900–3500 cm^{-1} ont été obtenus avec un spectrophotomètre UR 10 – Carl Zeiss Jena.

Des recherches effectuées il résulte que le degré de covalence des liaisons métal-liant (avec des groupes oximiques) est le même pour tous les non-électrolytes étudiés dans le présent travail ainsi que pour les électrolytes binaires du type des sels bis-diméthylglyoximato-diamine-cobaltiques : $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})_2] \text{X}$ examinés dans un travail précédent [10].

Les spectres dans l'IR montrent que les non-électrolytes ci-dessus sont des combinaisons complexes inter-orbitales à caractère nettement covalent, ressortant du déplacement du bandes fondamentales de la diméthylglyoxime libre par comparaison avec les diméthylglyoximates cobaltiques ($\nu\text{C}=\text{N}' \nu \text{N}-\text{O}' \nu \text{N}-\text{OH}'$, etc).

La bande très faible observée autour de la fréquence de 1700 – 1730 cm^{-1} est probablement une preuve directe en faveur de la configuration géométrique trans- des dérivés $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})\text{X}]$ et de la structure plane du groupement $\text{Co}(\text{DH})_2$ avec des liaisons d'hydrogène intramoléculaires : $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$ [6–7].

La position de la bande $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ dans les spectres des rodanatonélectrolytes montrent que la fixation du liant bifonctionnel NCS se réalise par l'intermédiaire de l'atome d'azote, de même que pour les rodanato-pentamines et les dirodanato-tétramines de cobalt [14].

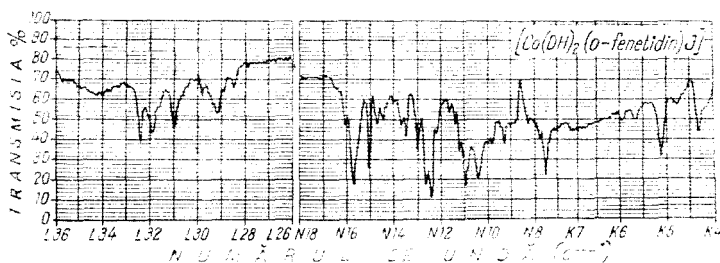
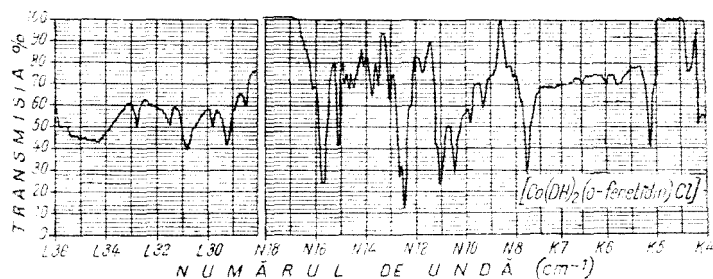


Fig. 1–2. Spectrele de absorbție în IR ale neelectrolitelor de tipul bis-dimetilgloximat-acido-amin-cobalt-(III) : $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})\text{X}]$

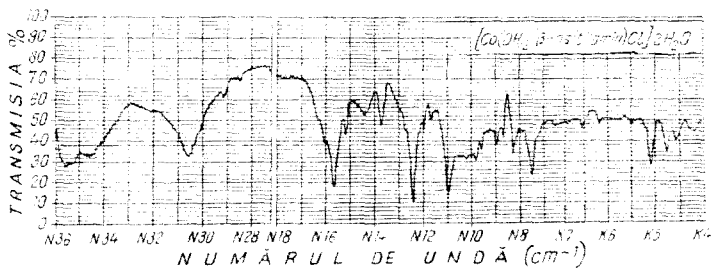
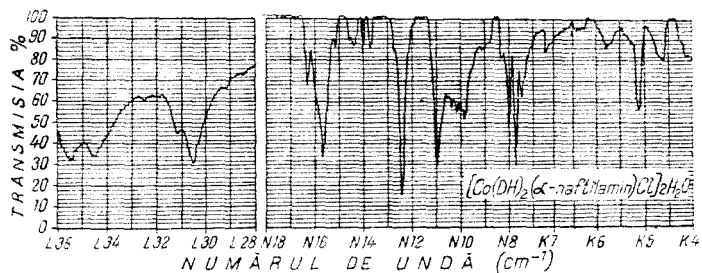
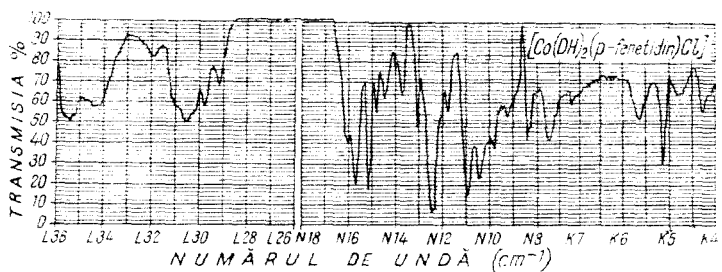
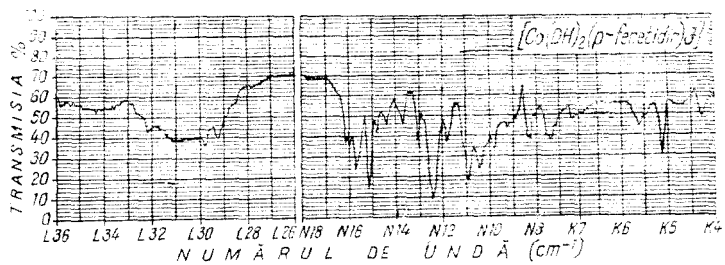


Fig. 3—6. Spectrele de absorbție în IR ale neoelectrolitilor de tipul bis-dimetilglicximato-acido-amin-cobalt-(III): $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]_n$.

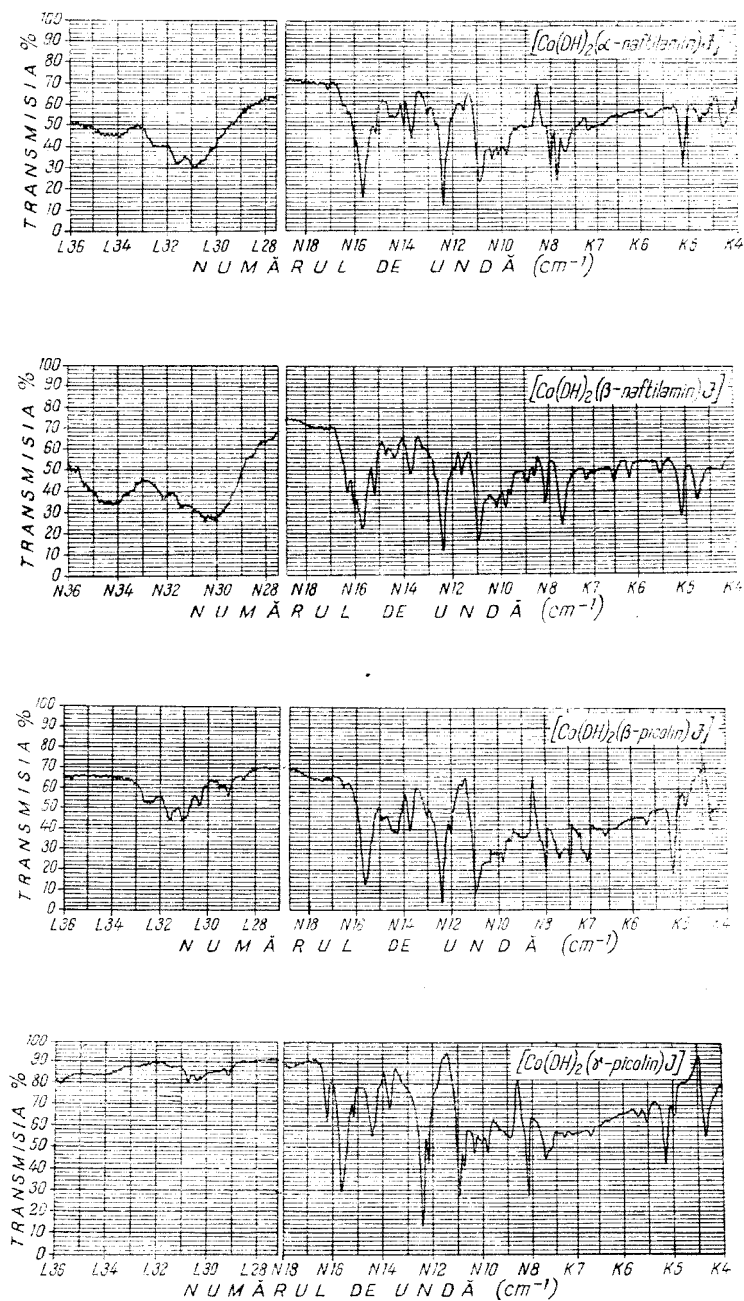


Fig. 7—10. Spectrele de absorpție în IR ale neelectrolizilor de tipul bis-dimetilglicoximato-acido-amin cobalt-(III): $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^{3+}$

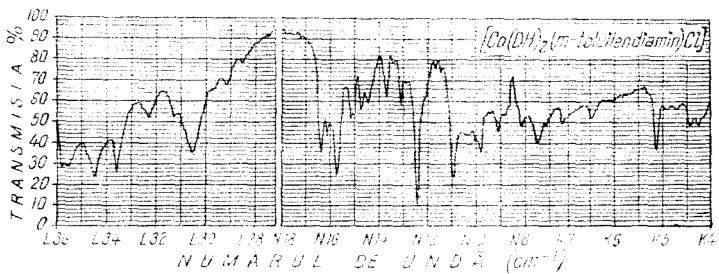
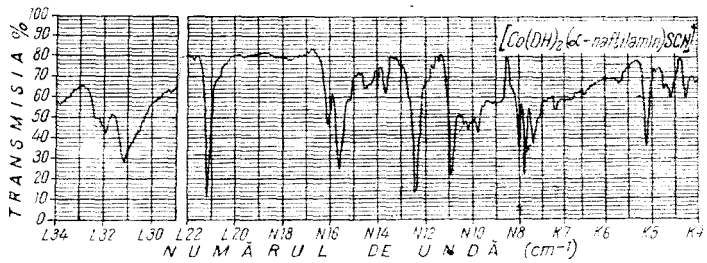
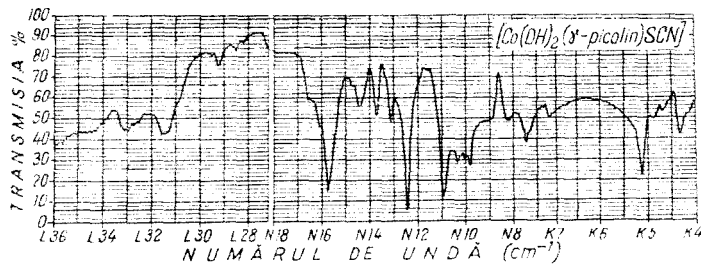
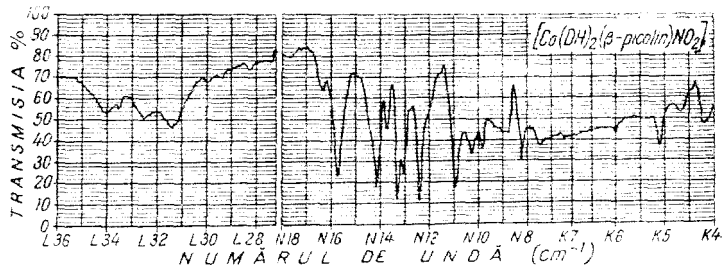


Fig. 11–14. Spectrele de absorbție în IR ale neelectrolitilor de tipul bis-dimetilglicximato-acid γ -amin-cobalt-(III): $[Co(DH)_2(\text{Amin})X]$

ADALÉKOK A POLITIONÁTOK KÉMIAJÁHOZ (II)

Kobalt(III)-amin-politionátok

SOÓS ILONA, SOMAY MAGDA és VÁRHELYI CSABA

A íasi-i Országos Kémiai Tudományos Ülésszakon, 1964. május 28–31.-én felolvasott dolgozat

Egy előbbi dolgozatban [1] röviden vázoltuk a politionátok preparatív komplex kémiai felhasználásánál felmerülő problémákat [2,3], melyek a következők:

a) $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{Y}]\text{S}_x\text{O}_6$, $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$ típusú semleges sók előállítására.

b) Savanyú $[\text{Co}(\text{Amin})_6](\text{HS}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{Y}](\text{HS}_x\text{O}_6)_2$ és $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{Y}_2]\text{HS}_x\text{O}_6$ sók előállítására.

c) Vegyes komplexsók szintézise [4] (pl. $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{S}_x\text{O}_6\text{Y}$), valamint,

d) a politionáto-pentamin és politionáto-tetramin típusú vegyületek $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_x\text{O}_6]\text{Y}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{S}_x\text{O}_6]\text{Y}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{S}_x\text{O}_6]\text{Y}$ előállítására.

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

A termékeket egyszerű cserebomlásos folyamatok során nyertük, a megfelelő diacido-tetramin-Co(III)-acetátok vizes, vizes-alkoholos oldatából feleslegben vett politionát oldattal. A kísérletekre felhasznált komplex vegyületek a diacido-tetramin-Co(III) sorozat egy új osztályát, és pedig a bis-dimetilglioximato-diamin-Co(III) sókat alkotják. [5,6,7.]. Általános képletük $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$, ahol a „DH” dimetilglioxim-csoportot jelöl. $\text{DH} = \text{CH}_3 - \underset{\parallel}{\text{C}} - \text{C} - \text{CH}_3$



Az amin komponens pedig β -naftilamin ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), o-etil-anilin (o- $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$), p-etil-anilin (p- $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$), o-phenetidín (o- $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_2\text{H}_5$), o-anisidín (o- $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$), o-dianisidín (4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenil).

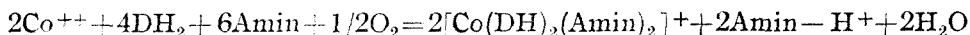
Az előállított új vegyületek a következők:

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_x\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etil-anilin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etil-anilin})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
12. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phenetidín})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phenetidín})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisidín})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidín})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A kiinduló anyagként használt dimetilglioximato-Co(III) komplex-sókat kobaltacetát, dimetilglioxim és a megfelelő amin vizesalkoholos oldatának oxidációja útján készítettük. Az oxidációt levegővel, szoba-hőmérsékleten hajtottuk végre [8,9].

A dimetilglioximáto-komplex-sók képződése a következő általános vegyfolyamat alapján megy végbe:



A $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ típusú vegyületek közül a legjobban oldódnak az acetátok és ezért a legalkalmasabb cserehomlásos folyamatokra. Mivel a keletkező politionátok eléggé kis mértékben oldódó vegyületek, ezért 0,005 mólos oldataikból végeztük a leválasztásokat.

Kísérleti rész.

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$ (1311,18)

100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ 50%-os alkoholos oldatát (0,005 mól) 2,4 g (0,01 mól) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 30 ml vízben való oldatával elegyítjük. 15–20 perc múlva bronzszínű lapocskák válnak ki. Leszűrjük, háromszor 10–10 ml desztillált vízzel mossuk, levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,55 g (47,3%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$ -ra számított Co 8,99 S 4,89
talált Co 8,79 S 4,74

Az 1. számú termogramról látható, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 238°C-ig állandó, e hőmérséklet felett lassan, majd 500°C körül jelentősebb mértékben bomlik.

2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1343,24)

100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ (0,005 mól) 50%-os alkoholos oldatából nyerjük 4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 40 ml vízben való oldatával. Szűrjük háromszor 10–10 ml 50%-os alkoholos oldattal mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,6 g (47,6%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra számított Co 8,77 S 7,16
talált Co 9,05 S 7,04

A 2. számú termogram azt mutatja, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 210°C-ig állandó, majd fokozatosan Co_3O_4 -dá alakul át.

3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1443,35)

0,005 mól $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$, 100 ml 50 %-os alkoholos oldatától nyerjük, 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,01 m) 150 ml-nyi vizes oldatával, 15 perc múlva leszűrjük a sárgás-barna fíncm eloszlású csapadékot.

Hozam: 2,5 g (69,3 %)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ra

számított	Co 8,16	S 11,11	H ₂ O 2,50
talált	Co 7,95	S 10,84	H ₂ O 2,66

A 3. termogramból látható, hogy az anyag 2 molekula kristályvizet tartalmaz. 188°C-ig állandó, majd fokozatosan 920°C-ig Co_3O_4 -dá alakult át.

4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1146,95)

100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ [5] (0,005 mól) 50 %-os vizes oldatából nyerjük, 2,4 g (0,01 mól) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ml vízben való oldatával. Világos-barna csillogó lapocskák képződnek.

Hozam: 2,0 g (69,7 %)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ra

számított	Co 10,28	S 5,59	H ₂ O 3,14
talált	Co 10,24	S 5,88	H ₂ O 2,89

A 4. számú termogramtól látható, hogy az anyag mindkét kristályvizét 110°C-ig elvesztí. 240°C-on jelentős bomlás áll be, majd fokozatosan Co_3O_4 -dá alakul át.

5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (1152,01)

100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ (0,005 mól) oldathoz hozzáadunk 4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ot 50 ml vízben. A keletkező sötétbarna csillogó kristályokat szűrjük, mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,25 g (78,1 %)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ -ra

számított	Co 10,23	S 8,35	H ₂ O 0,77
talált	Co 10,12	S 8,52	H ₂ O 0,88

Az 5. számú termogramból kitűnik, hogy az anyag 1/2 molekula kristályvizet tartalmaz. 220°C-ig állandó. A pirolízis végterméke Co_3O_4 .

6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1277,30)

100 ml 0,005 mól töménységű $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ oldathoz 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 25 ml vízben való oldatát adagoljuk. Nehány perc múlva sötétbarna csillogó kristályok tömege válik ki. Félóra múlva leszűrjük, egy kevés vízzel mossuk, levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,2 g (68,9 %)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ra

számított	Co 9,22	H ₂ O 4,23
talált	Co 9,14	H ₂ O 4,30

A 6. számú termogram azt mutatja, hogy az anyag 3 molekula kristályvizet tartalmaz. 160°C-ig állandó, e hőmérsékleten nagymértékű bomlás figyelhető meg, majd lassú átalakulás során a végtermék Co_3O_4 .

7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1255,22)

100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ (0,005 mól) vizes-alkoholos oldatát, 3,3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 25 ml-nyi vizes oldatával elegyítjük. A kiváló kávébarna mikrokristályos, porszerű csapadékot félóra múlva leszűrjük, egy kevés vízzel mossuk, levegőn szárítjuk.

Hozam: 2,2 g (70,1 %)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra

számított	Co	9,39	S	7,66
talált	Co	9,31	S	7,42

A 7. számú termogram alapján megállapítható, hogy az anyag nem tartalmaz kristályvizet. 140°C felett egyenletesen bomlik.

8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1319,33)

A sorozat pentationátját szintén 0,005 móli $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-etil-anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ vizes-alkoholos oldatból választottuk le, 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 50 ml-nyi vizes oldatából. A sötétbarna mikrokrisztályos csapadékot háromszor mossuk desztillált vízzel és levegőn szárítjuk. Hozam: 2,2 g (66,0%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra

számított	Co	8,93	S	12,15
talált	Co	9,00	S	11,90

A 8. termogramból látható, hogy az anyag 165°C fölött kezd bomlani, s végül 920°C-on Co_3O_4 -dá alakul át.

9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1223,16)

100 ml 0,005 móli $[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-etil-anilin})_2]\text{CH}_3\text{COO}$ 50%-os alkoholos oldatához 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 25 ml vizes oldatát adagoljuk. Sárgásbarna, csillogó apró kristályos termék válik ki. Egy óra múlva leszűrjük a csapadékot, háromszor 10–10 ml desztillált vízzel mossuk, levegőn szárítjuk.

Hozam: 2 g (65,4%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra

számított	Co	9,63	S	5,24
talált	Co	9,74	S	5,00

A 9. termogramból megállapítható, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz és 218°C-ig állandó. A pirolízis végterméke Co_3O_4 .

10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1255,22)

A szintézist az o-etil-anilines termékekéhez hasonló módon végezzük el. Aranysárga csillogó laposkák válnak ki.

Hozam: 3 g (95,6%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_1 - \text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra

számított	9,39	S	7,66
talált	9,13	S	7,48

A 10. számú termogramból látható, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 180°-ig állandó, majd hirtelen súlycsökkenés következik be, végül 920°C-on Co_3O_4 marad vissza.

11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (1319,33)

Az előbbieken ismertetett pentationátokhoz hasonló módon nyerjük. Narancsbarna színű, finom porszerű csapadék.

Hozam: 2,2 g (66,7%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_1 - \text{NH}_2)_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra

számított	Co	8,93	S	12,15
talált	Co	8,90	S	12,41

A 11. számú termogram alapján megállapítható, hogy az anyag 191°C-on bomlik. Kristályvizet nem tartalmaz.

12. $[Co(DH)_2(o\text{-phenetidín})_2]_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$ (1355,25)

100 ml $[Co(DH)_2(o\text{-phenetidín})_2]CH_3COO$ [8] vizes-alkoholos oldatát (0,005 mól). 2,7 g $K_2S_5O_6$ 100 ml vízben való oldatával elegyítjük. Igen finom clozslású, narancsbarna színű csapadék válik ki. 15 perc múlva leszűrjük, háromszor 10–10 ml desztillált vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 2 g (59 %)

Analízis: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5O-C_6H_4NH_2)_2]_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$ -ra

számított	Co 8,69	S 7,09	H ₂ O 2,66
talált	Co 8,67	S 6,81	H ₂ O 2,47

Amint a 12. termogramból látható, az anyag 2 molekula kristályvizet tartalmaz. Miután mindkét kristályvizét leadta, a végtermék fokozatosan alakul át Co_3O_4 -dá.

13. $[Co(DH)_2(o\text{-phenetidín})_2]_2S_5O_6$ (1383,36)

100 ml $[Co(DH)_2(o\text{-phenetidín})_2]CH_3COO$ oldatból (0,005 m) és 3 g $K_2S_5O_6$ 100 ml vízben való oldatával az előbbieken ismertetett módon nyerjük. Lassan leváló, finom perszerű, világosbarna csapadék.

Hozam: 2 g (58,7 %)

Analízis:

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5O-C_6H_4-NH_2)_2]_2S_5O_6$ -ra

számított	Co 8,52	S 11,59
talált	Co 8,81	S 11,20

A 13. termogramból kiténik, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 190°-ig állandó, ekkor gyors súlycsökkenés áll be, majd lassú bomlás után a pirolízis végterméke 920°C-on Co_3O_4 .

14. $[Co(DH)_2(o\text{-anisidín})_2]_2S_5O_6$ (1327,23)

100 ml $[Co(DH)_2(o\text{-anisidín})_2]CH_3COO$ [7] (0,005 mól) 50%-os alkoholos oldatból 4 g $Na_2S_5O_6$, 1,1/2 H₂O 150 ml vízben való oldatával nyerjük. Azonnal leváló, világosbarna mikrokristályos túszerű anyag.

Hozam: 1,2 g (36,1 %)

Analízis:

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3O-C_6H_4-NH_2)_2]_2S_5O_6$ -ra

számított	Co 8,88	S 12,67
talált	Co 8,74	S 11,72

A 14. számú termogram azt mutatja, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 170°C-ig állandó, 172–175°C között nagyobb súlycsökkenés áll be, majd egyenletesen alakul át Co_3O_4 -dá.

15. $[Co(DH)_2(o\text{-dianisidín})_2]_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$ (1783,70)

100 ml $[Co(DH)_2(o\text{-dianisidín})_2]CH_3COO$ (0,005 m) [10] 50%-os alkoholos oldatból választjuk le $K_2S_5O_6$ felesleggel. Sötétbarna, finom kristályos por. A dianisidín-származék oldékonysága vízben sokkal kisebb, mint a megfelelő anisidín-, phenetidín-, anilin-szár-mazékoké.

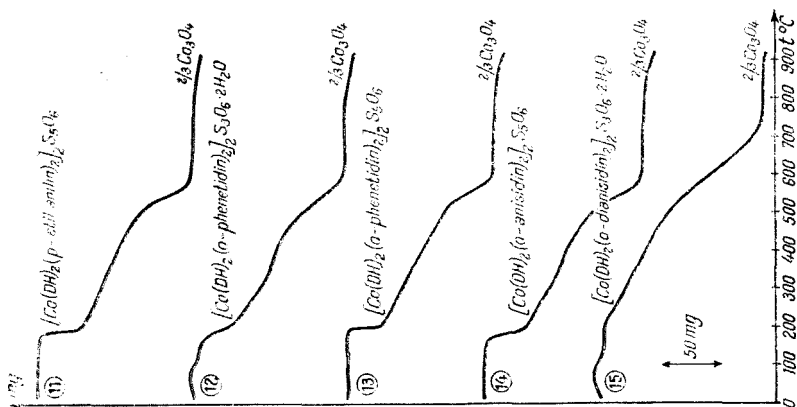
Analízis:

$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{14}H_{16}N_2O_2)_2]_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$ -ra

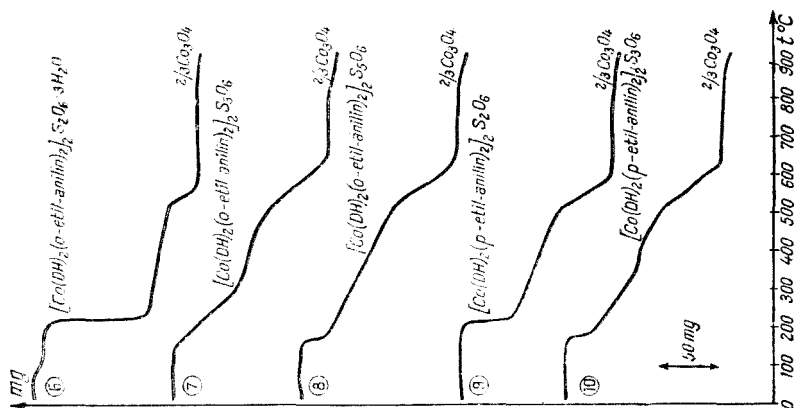
számított	Co 6,76	S 5,39	H ₂ O 2,02
talált	Co 6,74	S 5,47	H ₂ O 1,82

A 15. számú termogramból kiténik, hogy az anyag 2 molekula kristályvizet tartalmaz. A pirolízis végterméke Co_3O_4 .

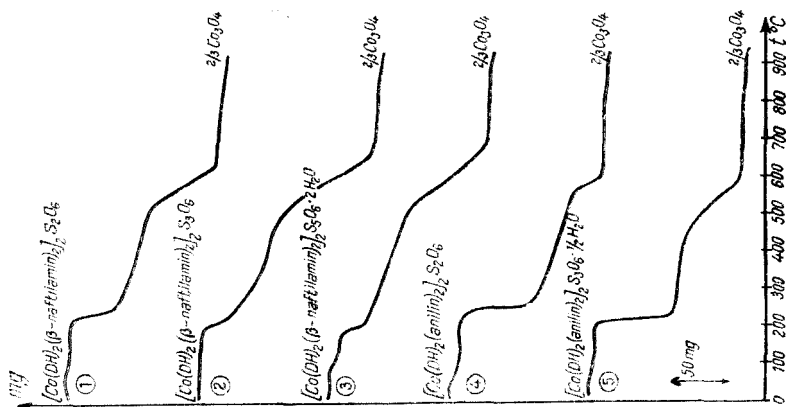
Következtetések. Vizsgáltuk a különböző politionátok viszonylagos oldékonyságát a komplex kationok, valamint a politionát ionok kénatom számának függvényében. Azt tapasztaltuk, hogy a dimetilgloximato-



3. ábra. 11–15. számú vegyületek termogramjai.



2. ábra. 6–10 számú vegyületek termogramjai.



1. ábra. 1–5. számú vegyületek termogramjai.

Co(III)-amin politionátok vízben való oldékonysága a kénatomok számának növekedésével fokozatosan csökken, éppúgy mint az egyszerű etiléndiaminos-Co(III)—komplexek esetében, amint az előbbi dolgozatunkban megállapítottuk [1]. A dimetilglioximato-Co(III) politionátok oldékonysága ezenkívül nagymértékben változik a komplex kation belső koordinációs szférájában megkötött aromás amin kémiai természetétől (molekulasúly, szubsztituensek minősége stb.) függően.

E politionátok oldékonysága általában jóval kisebb, mint a megfelelő ammóniákos etiléndiaminos klasszikus komplexeké: $[\text{Coen}_2\text{CO}_3]_2 \text{S}_x\text{O}_6$, $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$. Erre a szintézis körülményeiből (koncentrációk, hozamok) következtethetünk.

A fent említett politionátok termogravimetriás vizsgálata azt mutatja, hogy e vegyületek termikus stabilitása egyrészt a komplexkationokban koordinált aminok sajátosságaitól, másrészt a molekulában foglalt kénatomok számától függ.

Az azonos kationokkal képezett sók termogramjaiból azt láthatjuk, hogy a TG-görbék esése a bomlásponyt után a ditionátok esetében a legnagyobb. Ebből arra következtethetünk, hogy a bomlás első fázisában főleg a komplex kation bomlik. A ditionát ion magasabb hőmérsékleten kezd szétesni kénkiválás közben.

A pentationátok lapos TG-görbéi azt jelzik, hogy a komplex-kationok bomlásával egy időben a pentationát ion is szétesik 1–3 kénatom leadása közben. A két folyamat egyidejű lezajlása következtében olyan laposak a TG-görbék. Közti terméként 450–500°C-on, nem stöchiometriai arányban CoSO_4 is keletkezik, amely aztán magas hőmérsékleten Co_3O_4 -dá alakul át. Utóbbi már pontos stöchiometriai arányban áll a vizsgált vegyülettel.

A $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$ vegyületsorozat tetrationátjainak előállítása és összehasonlítása az analóg összetételű politionátokkal, következő kísérleteink tárgyát képezi.

I R O D A L O M

1. Soos I., Várhelyi Cs., Somay M., Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem., 2. 51 [1963].
2. R. Abegg, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Leipzig, Hirzel Verlag, 1934.
3. Morgan, Smith, J. Chem. Soc., 121. 1956 [1922].
4. S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. [2/], 35. 417 [1887].
5. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, 7. 151 [1940].
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, Studii și cercetări Chim. Fil. Cluj, 13 19 [1961].
7. R. Ripan, Cs. Várhelyi, L. Simon, Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem. 1. 123 [1963].
8. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem. 1 113 [1963].
9. A. V. Ablov, G. P. Sirzova, Zhur. neorg. Khim., 1. 687 [1955].
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem., 1. 7. [1964].

CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIIONAȚILOR (II)

Politiionații cobalt (III)-aminici

(R e z u m a t)

În lucrarea de față autorii se ocupă de unele probleme preparative legate de folosirea diferiților acizi politiionici în chimia cobalt-aminelor și anume prepararea sărurilor normale de tipul diacido-tetramin-cobaltic ale acizilor $H_2S_xO_6$ unde $x = 2, 3, 5$.

S-au descris 15 săruri noi complexe din clasa bis-dimetilgloximato-diamin-cobaltică de tipul $[Co(DH)_2(Amin)_2]_2S_xO_6$ unde DH este radicalul dimetilgloximei: $CH_3-C(=N-OH)-C(=N-O...)-CH_3$.

Sărurile complexe s-au obținut prin reacții de dublu schimb folosind acetatii cationilor complecși respectivi precum și $Na_2S_2O_6$, $K_3S_3O_6$ și $K_2S_3O_6$, $1,5 H_2O$ în soluții apoase, resp. apoase-alcoolice.

Sărurile $[Co(DH)_2(Amin)_2]CH_3COO$ întrebuințate ca substanțe inițiale s-au preparat prin oxidarea acetatului de Co(II) în prezență de dimetilgloximă și amina respectivă în raportul molar 1:2:3 în soluție de etanol 70%.

În afară de sinteza și analiza chimică, s-au efectuat și studii termogravimetrice asupra acestor combinații stabilind temperaturile lor de descompunere.

Din măsurătorile termogravimetrice rezultă faptul că, stabilitatea termică a substanțelor studiate depinde pe de o parte de natura aminelor aromatice din sfera interioară de coordinare, pe de altă parte de numărul atomilor de sulf din moleculă.

Comparând termogramele politiionaților formați cu același cation complex se poate constata că, scăderea curbelor TG este cea mai considerabilă în cazul ditionaților și cea mai neînsemnată în cazul pentationaților. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că la temperatura de descompunere a cationului complex se descompune și ionul pentationic, prin eliberarea de sulf elementar. Descompunerea ionului ditionic are loc la temperaturi mai ridicate.

Combi-națiile descrise în lucrare :

1. $[Co(DH)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2S_2O_6$
2. $[Co(DH)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2S_3O_6$
3. $[Co(DH)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$
4. $[Co(DH)_2(\text{anilin})_2]_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$
5. $[Co(DH)_2(\text{anilin})_2]_2S_3O_6 \cdot 1/2 H_2O$
6. $[Co(DH)_2(o\text{-etil-anilin})_2]_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$
7. $[Co(DH)_2(o\text{-etil-anilin})_2]_2S_3O_6$
8. $[Co(DH)_2(o\text{-etil-anilin})_2]_2S_5O_6$
9. $[Co(DH)_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2S_2O_6$
10. $[Co(DH)_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2S_3O_6$
11. $[Co(DH)_2(p\text{-etil-anilin})_2]_2S_5O_6$
12. $[Co(DH)_2(o\text{-phenetid})_2]_2S_3O_6 \cdot 2H_2O$
13. $[Co(DH)_2(o\text{-phenetid})_2]_2S_5O_6$
14. $[Co(DH)_2(o\text{-anisidin})_2]_2S_3O_6$
15. $[Co(DH)_2(o\text{-dianisidin})_2]_2S_3O_6 \cdot 2H_2O$

К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (II).

Кобальт (III)-аминовые политионаты

(Р е з ю м е)

Авторы занимаются некоторыми препаративными вопросами, связанными с использованием различных политионовых кислот в химии кобальтаминов, а именно получением нормальных солей диацидотетрамин-кобальтового типа $H_2S_xO_6$ кислот, где $x = 2, 3, 5$.

Были описаны 15 новых комплексных солей бис-диметилглюксиматодиамин-кобальтового класса типа $[Co(DH)_2(Amin)_2]_2S_xO_6$, где DH — радикал диметилглюксима: $CH_3-C(=N-OH)-C(=N-O...)-CH_3$.

Комплексные соли были получены реакциями двойного замещения, используя ацетаты соответствующих комплексных катионов, а также $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ и $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, 1,5 H_2O в водных и водно-спиртовых растворах.

Кроме химического синтеза и анализа были проведены и термогравиметрические исследования этих соединений и были установлены температуры их разложения.

Соединения, описанные в работе, следующие:

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-нафтиламин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-нафтиламин})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-нафтиламин})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{анилин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{анилин})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-этиланилин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-этиланилин})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-этиланилин})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{п-этиланилин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{п-этиланилин})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{п-этиланилин})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
12. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-фенетидин})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-фенетидин})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-анизидин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-данизидин})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

CONTRIBUTION À LA CHIMIE DES POLYTRIONATES (II)

Les polythionates cobalt (III)-aminiques

(Résumé)

Les auteurs traitent de problèmes de préparation liés à l'emploi de différents acides polythioniques dans la chimie des cobaltamines, à savoir la préparation des sels normaux du type diacidotétramine-cobaltique des acides $\text{H}_x\text{S}_x\text{O}_6$ où $x = 2, 3, 5$.

Ils décrivent 15 sels nouveaux, complexes de la classe bisdiméthylglyoximate-diamine-cobaltique du type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$ où DH est le radical de la diméthylglyoxime: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{O} \dots)-\text{CH}_3$.

On a obtenu les sels complexes par des réactions de double échange, en employant les acétates des cations complexes respectifs ainsi que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ et $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$, 1,5 H_2O en solutions aqueuses et aqueuses-alcooliques.

Outre la synthèse et l'analyse chimiques on a effectué des études thermogravimétriques sur ces combinaisons et établi leurs températures de décomposition.

Combinaisons décrites dans le travail:

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{aniline})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{aniline})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
10. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$
11. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-éthyl-aniline})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
12. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phénétidine})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phénétidine})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$
14. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisidine})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$
15. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-danisidine})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

APLICAȚII ANALITICE NOI ALE XANTOGENAȚILOR (IV)

Dozarea mercurimetrică (mercurometrică) a xantogenatului de potasiu

de

L. KÉKEDY și F. MAKKAY

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică republicană de chimie, Iași, 28 – 31 mai 1964

Etilxantogenatul de potasiu, în mediu slab acid sau neutru, dă un precipitat alb-gălbui cu ionii Hg^{2+} , respectiv brun-negru cu ionii Hg_2^{2+} [1]. Solubilitatea sării mercurice este $S = 11,55 \cdot 10^{-3}$ moli/litru [2]. Reacția decurge rapid și se poate folosi la dozarea mercurimetrică a xantogenaților. Pe baza acestor reacții noi am elaborat mai multe metode volumetrice de dozare a xantogenatului de potasiu utilizând diferite procedee de indicare a punctului de echivalență, respectiv generînd reactivul pe cale coulometrică.

1. *Dozarea cu acetat mercuric în prezența difenilcarbazoni.* La proba care conține 5–50 mg etilxantogenat de potasiu se adaugă 5 ml tampon acetic de $pH = 5,8$ (500 g acetat de amoniu în 100 ml apă plus 50 ml acid acetic glacial) și se diluează la cca 35 ml cu apă. Se adaugă 3–4 picături dintr-o soluție alcoolică de difenilcarbazonă 1% și se titrează cu o soluție de acetat mercuric 0,01–0,02 n pînă la apariția bruscă a colorației albastru deschise. Soluția de acetat mercuric am preparat-o din sarea corespunzătoare, respectiv din HgO prin dizolvare în acid acetic glacial. În prezența acidului acetic liber (cca 20 ml CH_3COOH concentrat la 1000 ml) soluția este stabilă chiar și cîteva luni. Factorul s-a stabilit față de $NaCl$ după *V o t o č e k* în prezența nitroprusiatului de sodiu. Rezultatele obținute sînt ilustrate cu datele din tabelul 1.

Etilxantogenatul de potasiu folosit s-a purificat prin solvire în cantitatea minimă de alcool și precipitare cu eter. După spălare cu eter se usucă și se păstrează în exicator ($CaCl_2$) în frigider. Substanța astfel purificată și păstrată nu se alterează timp mai îndelungat.

2. *Dozarea potențiometrică folosind electrod indicator de mercur.* Electrodul de mercur este reversibil pentru ionii de mercur și se poate utiliza ca electrod indicator la titrări mercurimetrice (*Behrend* 1893). Noi am utilizat un electrod de formă **J** propus de *Kolthoff* și *Lingane* (fig. 1) [3]. Mercurul din mica capsulă a electrodului după

fiecare experiență a fost schimbat. Drept electrod de referință am folosit electrodul de calomel saturat cu sifon de KNO_3 . Proba a fost pregătită ca mai înainte și titrată cu o soluție de acetat mercuric 0,005—0,02 n.

Tabel 1

Etilxantogenat de K mg		Diferența	
luat	găsit	mg	%
4,96	4,97	-0,01	-0,22
5,87	5,88	-0,01	-0,15
6,93	6,95	-0,02	-0,20
11,57	11,76	-0,01	-0,07
12,04	12,04	0,00	0,00
18,66	18,69	-0,03	+0,20
23,50	23,53	-0,03	+0,10
29,38	29,41	+0,03	-0,09
33,74	33,82	+0,08	-0,23
44,99	45,05	-0,06	-0,12
56,24	56,42	+0,18	+0,33

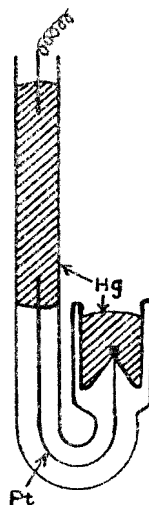


Fig. 1. Electroada de mercur utilizată.

În toate cazurile s-a observat un salt brusc de potențial (cca. 550 mV) în jurul punctului de echivalență. O curbă tipică obținută este reprezentată în fig. 2. Punctul de echivalență a fost determinat prin calcul după metoda lui Hahn și Weiler [4].

Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 2.

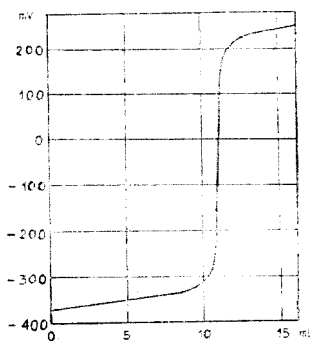


Fig. 2. Curbă de titrare potențimetrică cu electrod de mercur.

Tabel 2

Etilxantogenat de K mg		Diferența	
luat	găsit	mg	%
11,81	11,76	-0,05	-0,42
12,02	12,07	+0,05	+0,37
24,05	24,09	+0,04	+0,19
22,70	22,79	-0,09	+0,43
45,40	45,33	-0,07	+0,15

3. *Dozarea amperometrică cu doi electrozi indicatori.* Electrozii de mercur se pot folosi și la titrări amperometrice cu doi electrozi indicatori (titrare bi-amperometrică, dead-stop) dacă în cursul titrării se formează săruri suficient de insolubile [5] și dacă sistemul satisface cerințele unei asemenea titrări. Curbele $i-E$ ale sistemului nostru în diferitele faze ale titrării sînt redată în fig. 3.

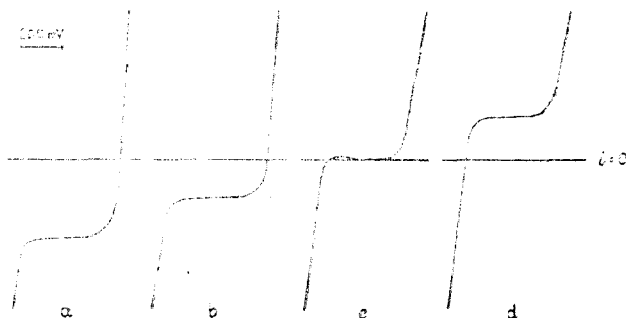


Fig. 3. Curbele $i-E$ ale sistemului xantogenat- $Hg(II)$ în diferite faze ale titrării. Doi electrozi de mercur staționari.
a) $x = 0$; b) $x = 0,5$; c) $x = 1$; d) $x > 1$
 $x =$ volum titrant adăugat raportat la volumul de echivalență.

În curbele a și b, se poate vedea unda anodică cunoscută a xantogenatului [6].

Din curbele se poate observa că xantogenatii vor putea fi titrați amperometric cu acetat mercuric folosind doi electrozi indicatori. Diferența de potențial ce se aplică electrozilor va putea fi mică, înaintea și după punctul de echivalență în circuit va trece curent, iar în punctul de echivalență acest curent va avea o valoare minimă (a curentului rezidual). Curba de titrare va fi de forma V.

Titarea bi-amperometrică cu acetat de mercur am realizat-o folosind un montaj obișnuit și doi electrozi identici de mercur de forma J. Tensiunea aplicată poate avea orice valoare între 40 și 150 mV. Curentul din circuit a fost determinat cu un galvanometru Multiflex avînd o sensibilitate de $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm. O curbă tipică de titrare este redată în fig. 4.

Din curba de titrare confruntată cu curbele din fig. 3 se poate constata că înaintea punctului de echivalență anodul funcționează drept electrod indicator, iar catodul ca electrod de referință mai mult sau mai puțin bine definit. Descreșterea curentului se datorește descreșterii undei anodice a xantogenatului din cauza preci-

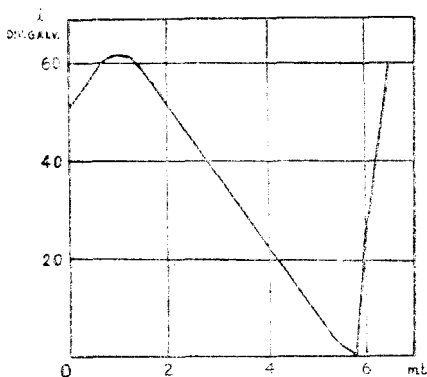


Fig. 4. Curba de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori de mercur.
Tensiunea aplicată: 50 mV.

pitării acestuia (fig. 3 b). Această parte a curbei corespunde deci unei titrări amperometrice cu un singur electrod indicator.

După punctul de echivalență curba de titrare este o curbă adevărat biamperometrică: trecerea curentului se datorește reducerii catodice a excesului de reactiv, respectiv a solvirii anodice a mercurului.

M o d u l d e l u c r u. La proba care conține 2—56 mg de etilxantogenat de K, se adaugă 5 ml tampon acetic $\text{pH} = 5,8$ și se diluează la cca 35 ml. Se așează cei doi electrozi de mercur, se agită soluția și aplicînd o diferență de potențial de 40—150 mV, se titrează cu acetat mercuric 0,02—0,005 n, citind indicația galvanometrului după fiecare increment de reactiv.

După titrare anodul trebuie spălat cu HNO_3 diluat, pentru a îndepărta oxizii formați. În caz contrar în cursul titrării nu se observă curent pînă la punctul de echivalență confirmînd că pînă acest moment anodul funcționează ca electrod indicator pentru ionii xantogenat. Rezultatele citorva titrări sînt redată în tabelul nr. 3.

Tabel 3

Etilxantogenat de K mg		Diferența	
luat	găsit	mg	%
2,19	2,18	-0,01	-0,37
4,38	4,36	-0,02	-0,39
4,96	4,95	-0,01	-0,30
6,22	6,19	-0,03	-0,42
9,93	9,90	-0,03	-0,27
12,44	12,42	-0,02	-0,11
20,62	20,61	-0,01	-0,07
22,49	22,45	-0,04	-0,21
24,88	24,87	-0,01	-0,01
30,94	30,89	-0,05	-0,17
31,10	31,10	0,00	0,00
33,74	33,70	-0,04	-0,13
41,25	41,18	-0,07	-0,18
44,99	44,93	-0,06	-0,14
51,57	51,42	-0,15	-0,28
58,24	56,14	-0,10	-0,17

4. *Dozarea coulometrică prin generare de $\text{Hg}(I)$ și indicare bi-amperometrică.* Ionii mercurului pot fi preparați ușor prin dizolvarea anodică a mercurului determinînd coulometric cantitatea dizolvită, deci cantitatea ionilor formați. În mediu acid și în absența complexanților se formează ioni Hg_2^{2+} . Utilizarea ionilor mercuruși pentru titrări coulometrice a fost inițiată de P r z y b y l o w i c z și R o g e r s [7]. Dat fiind că xanto-

genații dau precipitate greu solubile și cu ioni de $Hg(I)$, am încercat dozarea prin generarea coulometrică a ionilor mercuruși. Sfirșitul titrării s-a indicat prin metoda bi-amperometrică.

Celula de titrare a fost confecționată din plexiglas după K i e s și W e e z e l [8] care au utilizat-o pentru dozarea mercurimetrică a tio-carbamidei (fig. 5).

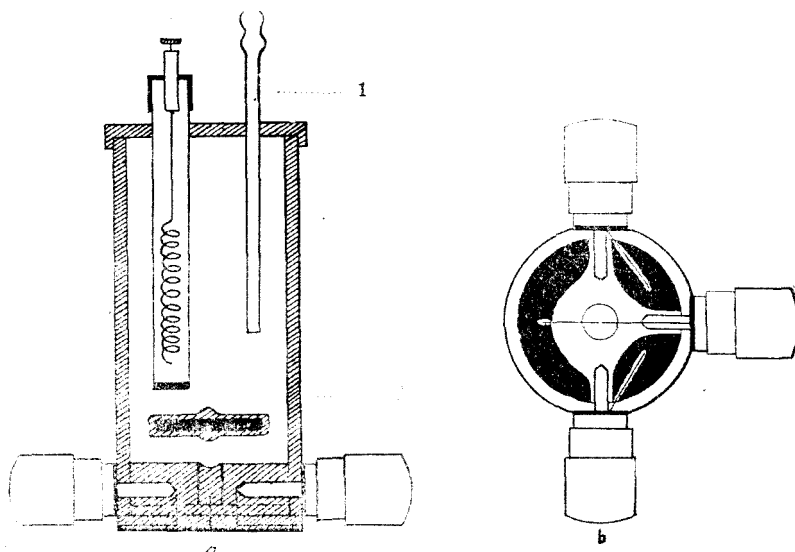


Fig. 5. Celula de titrare coulometrică după [8]. a) secțiunea celulei; b) fundul celulei. 1. tub pentru introducerea gazului inert.

Pe fundul celulei sînt separate cu pereți de plexiglas (înălțimea cca 1 cm) trei compartimente. În fiecare se așează mercur, avînd contacte metalice separate. Doi dintre acești electrozi de mercur staționari servesc drept electrozi indicatori, iar cel de al treilea este anodul de generare. Catodul de generare a fost o spirală de platină așezată într-un tub de sticlă în H_2SO_4 0,05 n și separat de soluția de cercetat printr-un perete de sticlă poroasă. Între electrozii indicatori s-a aplicat o diferență de potențial de 50 mV, iar drept coulometru s-a folosit un coulometru cu hidrazină [9]. Modul de lucru a fost ca și în cazul precedent. Cîteva din rezultatele de dozare obținute sînt redată în tabelul 4.

Concluzii. Din studiul efectuat rezultă că reacția de precipitare între ionii de Hg^{2+} respectiv Hg_2^{2+} și xantogenați se poate folosi la dozarea mercurimetrică (mercurometrică) a xantogenaților. Titrarea se poate executa cu o soluție de acetat mercuric, respectiv cu ioni de $Hg(I)$ generați coulometric. S-au studiat diferite posibilități de indicare a sfirșitului titrării: indicare cu difenilcarbazonă, indicarea potențiometrică

Tabel 4

Etilxantogenat de K luat mg	$H_2 - N_2$ ml		Cant. ml	Etilxantogenat de K găsit mg	Media mg	Eroarea	
	V	V_p				mg	%
6,45	0,785	0,672	3,869	6,43	6,43	- 0,02	- 0,31
	0,790	0,677	3,894	6,47			
	0,780	0,668	3,845	6,39			
	0,795	0,681	3,919	6,51			
	0,785	0,672	3,869	6,43			
	0,775	0,664	3,820	6,35			
8,60	1,050	0,902	5,191	8,62	8,58	- 0,02	- 0,23
	1,045	0,898	5,166	8,58			
	1,035	0,889	5,116	8,50			
	1,060	0,991	5,240	8,70			
	1,045	0,898	5,166	8,58			
	1,040	0,893	5,141	8,54			
12,90	1,570	1,376	7,919	12,86	12,90	± 0,00	± 0,00
	1,585	1,358	7,812	12,98			
	1,580	1,353	7,788	12,94			
	1,580	1,353	7,788	12,94			
	1,575	1,349	7,763	12,90			
	1,565	1,341	7,714	12,81			
17,20	2,085	1,791	10,308	17,12	17,12	- 0,08	- 0,46
	2,075	1,783	10,258	17,04			
	2,090	1,796	10,332	17,16			
	2,090	1,796	10,332	17,16			
	2,085	1,791	10,308	17,12			
	2,085	1,791	10,308	17,12			
19,66	2,405	2,062	11,864	19,71	19,67	+ 0,01	+ 0,05
	2,395	2,053	11,814	19,63			
	2,410	2,066	11,888	19,75			
	2,400	2,058	11,839	19,67			
	2,390	2,049	11,790	19,58			
	2,405	2,062	11,864	19,71			
26,47	3,215	2,760	15,880	26,38	26,37	- 0,10	- 0,38
	3,220	2,764	15,906	26,42			
	3,215	2,760	15,880	26,38			
	3,210	2,756	15,859	26,34			
	3,210	2,756	15,859	26,34			
	3,210	2,756	15,859	26,34			
32,77	4,000	3,429	19,731	32,78	32,79	+ 0,02	+ 0,06
	3,995	3,425	19,707	32,74			
	3,990	3,421	19,682	32,77			
	4,005	3,434	19,756	32,82			
	4,010	3,438	19,780	32,86			
	4,010	3,438	19,780	32,86			

cu electrod staționar de mercur, respectiv amperometrică cu doi electrozi indicatori de mercur. Eroarea maximă la toate metodele studiate a fost mai mică de $\pm 0,5\%$.

BIBLIOGRAFIE

1. Wenger-Duckert-Rusconi; *Traité de chimie analytique qualitative minérale*, Genève, 1964.
2. A. I. Busev, M. I. Ivaniutin, *Trudi komisiî po analiticheskoî khimii*, Moskva, 1960 vol. XI, p. 188.
3. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *J Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2377 [1935].
4. F. L. Hahn, G. Z. Weiler, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 [1926].
5. H. L. Kies, *Analyt. Chim. Acta*, **12**, 280 [1955].
6. Shiou-Chaun Sun, R. T. Holzman, *Analyt. Chem.*, **29**, 1298 [1957].
7. E. P. Przybylowicz, L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **28**, 797 [1956].
8. H. L. Kies, G. J. von Weezel, *Z. analyt. Chem.*, **161**, 348 [1958].
9. P. A. Page, J. J. Lingane, *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 175 [1957].

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КСАНТОГЕНАТОВ (IV).

Меркуриметрическое (меркурометрическое) определение ксантогенатов

(Резюме)

Реакция осаждения ионов Hg (I,II) с ксантогенатом была использована для определения ксантогенатов.

Титрование проводилось с раствором ацетата ртути (II) или с ионами Hg(I), генерированными кулонометрически. Изучилось определение точки эквивалентности с дифенилкарбазоном, потенциометрически с стационарным ртутным электродом и амперметрически с двумя стационарными индикаторными ртутными электродами. Для последнего случая, на основе кривых ток-потенциал, взятых для различных фаз титрования (рис.3) было установлено, что напряжение, наложенное электродом может изменяться в пределах 40—150 мв, а из полученной кривой титрования (рис.4), сравненной с кривыми ток — потенциал, авторы смогли вывести заключение, что до точки эквивалентности анод действует больше как индикаторной электрод для ксантогената, а катод — как электрод сравнения. После точки эквивалентности ток проходит через сосуд благодаря анодному растворению ртути, соответственно благодаря катодному восстановлению избытка реактива. Следовательно, кривая титрования является V-образной. В каждом случае к пробе, содержащей 5—50 мг этилксантогената калия, прибавилось 5 мл уксусного буфера с pH = 5,8, затем вода, до приблиз. 35 мл и проводилось титрование ацетатом ртути (II) 0,005—0,02н, соответственно ионами Hg₂²⁺, генерированными кулонометрически.

При биамперметрическом титровании наложенное напряжение было 50 мв, при кулонометрическом титровании точка эквивалентности была также определена биамперметрически. Ошибка определений при всех изучаемых методах была ± 0,5% —ной. (См. таблицы 1, 2, 3 и 4).

NEW ANALYTICAL APPLICATIONS OF THE XANTHATES (IV)

Mercurimetric (Mercurometric) Determination of Xanthates

(Summary)

The precipitation reaction between the Hg(I or II) and xanthate ions has been used for the quantitative determination of the xanthates. The titration was carried out with 0,005—0,02 N mercuric acetate solution, or coulometrically with generated mercurous ions and it was indicated by different ways: with diphenyl carbazone, potentiometrically with a mercury electrode or amperometrically with two mercury indicator electrodes (dead-stop). According to the current — potential curves drawn for the different steps of the titration (Fig.3) for the last case a potential difference of 40 — 150 millivolts is adequate to be applied across the electrodes. The titration

curve obtained (Fig.4) compared with the current-potential curves shows that up till the end point the anode works particularly as indicator electrode for the xanthate and the cathode as a reference electrode. After the end point the increasing current observed is due to the anodic oxidation of the mercury and the cathodic reduction of the excess of titrant. Therefore the titration curve has a V shape.

In each case 5–50 mg K ethyl xanthate was mixed with 5 ml acetate buffer of pH=5,8, water was added till approx. 35 ml and the resulting solution was titrated with mercuric acetate or with coulometrically generated mercurous ions. Using the two indicator amperometric end point detection 50 mV potential difference was applied. The coulometric titration was indicated by this same method. The error in all the titrations performed did not exceed $\pm 0,5\%$ (see tables 1,2,3,4).

NOI DIMETILGLIOXIMAȚI COBALT-(III)-AMINICI CU 4-AMINO-m-XYLEN (XIII)*

de

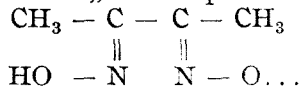
Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI și GH. POPAN

Prin introducerea diferiților izomeri ai xylidinei în nucleul complexelor dimetilgloximato-cobaltici se pot obține teoretic șapte cationi complecși noi, izomeri de poziție, în funcție de poziția reciprocă a celor două grupe $-\text{CH}_3$ și a grupei $-\text{NH}_2$.

Dintre acești izomeri, am folosit 4-amino-meta-xylene: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ pentru sinteza complexelor dimetilgloximato-cobaltici.

4-amino-meta-xylene — fiind o bază aromatică cu o constantă de disociere egală cu $7 \cdot 10^{-10}$ (la 25°C) (valoare aproximativ egală cu aceea a anilinei sau a toluidinelor) — se coordonează ușor la cobalt-(III) în prezența dimetilgloximei. Se formează combinații de tipul neelectroliților: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{xylidin})\text{X}]$ sau de tipul electroliților binari:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{xylidin})_2]\text{X}$ în funcție de raportul Co/Amin aplicat la sinteză. „DH” reprezintă radicalul dimetilgloximei:



Derivații bis-dimetilgloximato-cobaltici ai 4-amino-xylenei sînt izomeri structurali ai complexelor analogi formați cu orto- și para-etil-anilină [1] după cum se vede și din formulele structurale din fig. 1.

Deosebirea dintre structura izomerilor trebuie să se manifeste în valorile dipolmomentelor, respectiv în valorile R_F -urilor la examinările cromatografice pe hîrtie. Totodată trebuie să observăm deplasări în poziția anumitor benzi de absorbție în spectrele electronice.

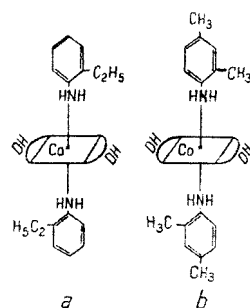


Fig. 1. Structura ionilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-etil-anilin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xylene})_2]^+$ izomeri structurali.

* Nota XII: vezi în acest număr.

Analiză :

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] \text{SCN}$: Co 9,99, S 5,44
 Găsit Co 9,87, S 5,47

4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2] \text{BF}_4$ (618,3)

Această substanță se obține din 1,1 g NaBF_4 (0,02 moli) în 100 ml de apă și din 100 ml de soluție de $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2] \text{CH}_3\text{-COO}$. Prisme lungi de culoare galbenă-brună. Rândament: 2,1 g (67,9 %)

Analiză :

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] \text{BF}_4$ Co 9,53, N 13,59
 Găsit Co 9,62, N 14,01

5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2] \text{ClO}_3$ (615)

Din 100 ml din soluția reactivului și din 2,6 g NaClO_3 în 100 ml apă se obține un precipitat cristalin sub formă de plăci dreptunghiulare, de culoare brună. Rândament: 1,8 g (58,5 %)

Analiză :

Calculat pentru: $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] \text{ClO}_3$: Co 9,58, N 13,66
 Găsit Co 9,54, N 13,22

6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2]$ sulfosalicilat (748,6)

Se prepară din 5 g acid sulfosalicilic în 100 ml de apă și din 100 ml $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2] \text{CH}_3\text{-COO}$. Substanță microcristalină, de culoare galbenă-brună. Rândament: 1,9 g (51%)

Analiză :

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$
 Co 7,87, N 11,22
 Găsit Co 7,53, N 11,17

7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (808,5)

100 ml din soluția dimetilgloximatului cobaltic se tratează cu o soluție foarte diluată de sare Erdmann (3,60 g sare Erdmann în 300 ml de apă). Precipită imediat o substanță cristalină sub formă de plăci romboedrice de culoare galbenă-brună. Rândament: 3,5 g (88,9%)

Analiză :

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
 Co 14,58, N 20,78
 Găsit Co 14,58, N 20,90

8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (129,)

3,8 g $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \text{H}_2\text{O}$ (0,01) se dizolvă în 100 ml de etanol diluat (1:1) și se amestecă cu 100 ml din soluția acetatului complex.

După 2–3 ore se filtrează o masă cristalină. Substanța se prezintă sub formă de dendrite de culoare roșie-cărâmișie.

Rândament: 4,1 g (89,8 %)

Analiză :

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)] [\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$
 Co 12,91, N 18,41
 Găsit Co 12,63, N 18,60

9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ (980,5)

Se obține din 100 ml de soluție de $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xilen})_2]$ -acetat și din 2,06 g $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \text{H}_2\text{O}$ în 200 ml etanol 50%.

Prisme roșii-brune închise. Rândament: 0,8 g (14,8 %)

de absorbție ale combinațiilor de acest tip descrise în lucrări anterioare [4—5].

În fig. 3 este reprezentat spectrul IR al $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xylen})_2]_2\text{J}$ obținut cu un spectrofotometru UR Carl Zeiss Jena, folosind tehnica discului de bromură de potasiu.

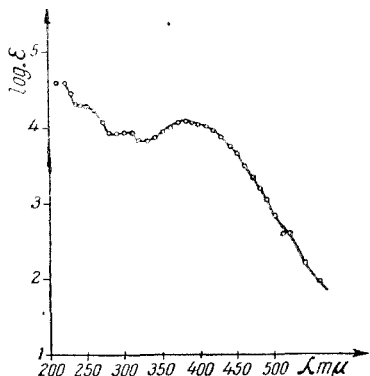


Fig. 2. Spectrul de absorbție în vizibil și UV al $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xylen})_2]_2\text{J}$

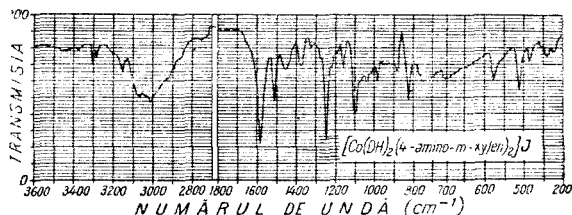


Fig. 3. Spectrul de absorbție în IR al $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xylen})_2]_2\text{J}$

Atribuirea benzilor de absorbție la diferite moduri de vibrație a fost efectuată folosind datele din literatură [6—9]. Dintre benzile aflate în regiunile examinate am identificat doar următoarele.

822 cm^{-1} (f.i.)	νNH_2	1580 cm^{-1} (f.i.)	$\nu\text{C} = \text{N}$
983 cm^{-1} (m)	$\nu\text{O}-\text{H}$	1714 cm^{-1} (s)	$\nu\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$
		1770	
1097 cm^{-1} (f.i.)	$\nu\text{N}-\text{OH}$	3152 cm^{-1} (m)	$\nu\text{N}-\text{H}$
1246 cm^{-1} (f.i.)	$\nu\text{N}-\text{O}$	3286 cm^{-1} (m)	
1370 cm^{-1} (i)	$\delta_a \text{NH}_2$		
1512 cm^{-1} (f.i.)	$\delta_s \text{NH}_2$		

Valorile frecvențelor de valență $\text{Co}-\text{N}$ și celor de deformare $\text{N}-\text{Co}-\text{N}$, situate în regiunea prismei de bromură de cesiu, care ne ar da o indicație mai precisă asupra gradului de covalență al legăturii Me -liganți, nu le-am putut determina.

Deplasarea benzilor caracteristice vibrațiilor de valență $\text{N}-\text{H}$ are o valoare de 100—150 cm^{-1} față de vibrațiile aminelor primare necoordinate. Comparînd spectrul $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-}m\text{-xylen})_2]_2\text{J}$ cu cel al dimetilgloximatului de nichel, sau de paladiu, precum și cu cel al dimetilgloximei necoordinate, se poate observa că frecvențele vibrațiilor $\nu\text{C} = \text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$, $\nu\text{N}-\text{OH}$ ale oximei se deplasează la valori mai mici prin formarea complexilor interni. Fenomenele de mai sus pledează în favoarea caracterului covalent al legăturilor Me -Liganți.

Banda slabă la 1714, respectiv la 1770 cm^{-1} se datorește probabil legăturii de hidrogen intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Existența acestei legături de hidrogen este un argument în favoarea configurației planare a grupării $\text{Co}(\text{DH})_2$ și a structurii geometrice trans a ionului $[\text{Co}(\text{DH})_2, 4\text{-amino-m-xilen}]_2^+$.

Concluzii.

1. S-a dovedit prin metoda preparativă existența cationului nou complex: $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-m-xilen})_2]^+$ obținându-se 13 săruri noi printr-o serie de reacții de dublu schimb.

2. Măsurătorile spectroscopice confirmă că ionul sus menționat este un complex interorbital cu legături de Co-liganzi covalenți.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chem. fasc. 1, 77 [1962].
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Hamburg, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj Nr. 2, [1963]. (sub tipar)
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi, E. Hamburg, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chem. fasc. 2, 33, [1964].
4. A. V. Ablov, M. P. Filippov, Zhurn. neorg. Khim. 3, 1565 [1958].
5. A. V. Ablov, M. P. Filippov, Zhurn. neorg. Khim. 4, 2204 [1959].
6. R. Blinc, D. Hadji, J. Chem. Soc. (London) 1958, 4536.
7. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6480 [1955].
8. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 473 [1955].
9. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 207 [1955].

НОВЫЕ КОБАЛЬТ-(III)-АМИНОВЫЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТЫ С 4-АМИНО-МЕТА-КСИЛОЛОМ (XIII)

(Резюме)

Авторы получили новый комплексный катон при окислении ацетата кобальта (II) в присутствии диметилглиоксима и 4-амино-мета-ксилола в стехиометрическом отношении: 1: 2: 3.

Состав бис-диметилглиоксимато-бис-4-амино-м-ксилол-кобальтового катиона $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-амино-м-ксилол})_2]^+$ был установлен препаративным методом. Были изолированы в кристаллическом состоянии 13 новых комплексных солей: $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2]_2\text{X}$, где X: J, NO_3 , SCN , BF_4 , ClO_4 , сульфосалцилат ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{I}_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_2]$, $1/3 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $1/3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Авторы провели спектрофотометрические исследования в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра для решения некоторых структурных вопросов. Спектрофотометрические исследования в ИК области подтверждают ковалентный характер связей $\text{Co}(\text{III})$ -лиганды, а также транс-геометрическую структуру нового комплексного иона.

NOUVEAUX DIMÉTHYLGLYOXIMATES COBALT-(III)-AMINIQUES
 AVEC 4-AMINO-MÉTA-XYLÈNE (XIII)

(Résumé)

On a obtenu un nouveau cation complexe par l'oxydation de l'acétate de cobalt (II) en présence de diméthylglyoxime et de 4-amino-métaxylène dans un rapport stoechiométrique: 1:2:3.

La composition du cation bis-diméthylglyoximato-bis-4-amino-m-xylène-cobaltique: $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-m-xylène})_2]^+$ a été établie par voie de préparation. On a isolé à l'état cristallin 13 nouveaux sels complexes: $[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]\text{X}$, où „X” = J, NO_3 , SCN , BF_4 , ClO_3 , sulfosalicylate ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{-Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{D}_2\text{J}_2)]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SCN})_3]$, $1/3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $1/3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$.

On a effectué des études spectrophotométriques dans la région visible, ultraviolette et infrarouge du spectre afin de résoudre des problèmes de structure. Les études spectroscopiques dans l'IR confirment le caractère covalent des liaisons Co(III)-liants, ainsi que la structure géométrique trans- du nouvel ion complexe.

UNELE CONSIDERAȚIUNI TERMODINAMICE PRIVIND REAȚIA DINTRE METAN ȘI OXIDUL DE CARBON

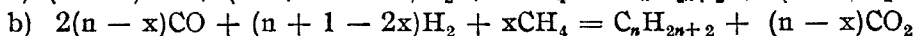
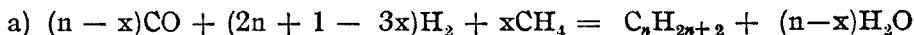
de

I. CĂDARIU și E. SCHÖNBERGER

Într-o serie de note [1, 2, 3, 4,] s-au prezentat unele rezultate privind încercările noastre de a condensa metanul cu oxidul de carbon pe diverși catalizatori și în efluvii. În nota prezentă vom face unele considerațiuni termodinamice privind reacția susmenționată.

Literatura de specialitate conține unele referiri [5] la participarea metanului la reacția Fischer—Tropsch, însă lipsesc datele privind afinitatea unor reacții directe dintre cele două gaze, respectiv constantele de echilibru.

În acest sens M. Prettre calculează valorile lui ΔG° pentru o serie de reacții încadrate în următoarele scheme :



La 227° și cu formare de H_2O drept produs oxigenat, afinitățile sînt negative pînă ce x atinge 40% din valoarea lui n . În cazul formării bioxidului de carbon afinitățile rămîn negative pînă la $x \sim 50\%$ din n .

Pentru a verifica posibilitatea teoretică de reacționare a metanului cu oxidul de carbon am calculat constantele de echilibru la diferite temperaturi pentru un număr de scheme de reacție, în care pe lîngă produsul principal mai apare un produs oxigenat, apă sau CO_2 . Valorile calculate sînt trecute în tabelul nr. 1 pentru produsul secundar apă, și în tabelul nr. 2 pentru produsul secundar CO_2 .

Toate valorile din tabele se referă la gaze ideale la presiunea atmosferică.

Valorile numerice au fost calculate după metoda propusă de L. P. Vladimirov [6]. Mărimile termodinamice sînt extrase din „American Petroleum Institute Research Project” după Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics* [7] și *Manualul inginerului chimist* [8]. Pentru hidrocarburile la care funcțiile termodinamice lipseau în cele două surse, ele au fost calculate după metoda lui Kapustinski [9].

Nr. crt	Reacția	100°K
1	$\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	-
2	$\text{CO} + 2\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$	--
3	$\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (Butan)	2,140
4	$\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (izobutan)	6,030
5	$2\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + 3\text{C}$ (grafit)	90,511
6	$2\text{CO} + 2\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4$	--
7	$2\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8$ (1 pentină)	68,577
8	$2\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8$ (pentadienă)	-- 88,800
9	$2\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8$ (trans-piperilenă)	-- 22,343
10	$2\text{CO} + 3\text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8$ (izopren)	-- 33,429
11	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_8$ (1 hexen)	-- 15,302
12	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (cis 2 hexen)	-- 11,720
13	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (trans 3 hexen)	-- 8,034
14	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2 metil penten)	-- 9,533
15	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2 etil buten)	-- 11,329
16	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2-3 dimetil buten)	-- 8,529
17	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (3-3 dimetil buten)	-- 6,690

10g Kp

200 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K
--	-- 31,818	-- 23,854	-- 19,041	-- 15,831
--	-- 16,768	-- 14,474	12,825	-- 11,809
-- 5,688	-- 8,297	9,602	-- 10,384	-- 10,906
-- 4,115	-- 7,536	-- 9,282	10,252	-- 10,928
40,557	23,573	15,081	9,555	6,588
--	-- 41,285	-- 34,057	-- 29,721	-- 25,857
-- 40,713	-- 30,426	-- 26,282	-- 23,995	-- 22,038
-- 50,800	-- 38,133	-- 31,800	28,000	-- 25,460
-- 16,891	-- 15,407	-- 14,644	-- 14,421	-- 13,924
-- 23,539	-- 20,243	-- 18,595	-- 17,606	-- 16,946
-- 16,502	16,902	-- 17,102	-- 17,252	--
-- 14,759	-- 15,700	-- 16,190	-- 16,488	--
-- 12,112	-- 13,466	-- 14,149	-- 14,556	--
-- 12,729	--	--	--	--
-- 14,261	--	--	--	--
-- 14,938	--	--	--	--
-- 13,131	--	--	--	--

Nr. ert.	Reacția	160 °K
18	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (metil ciclopentan)	16,261
19	$2\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (ciclo hexan)	22,826
20	$2\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (n heptan)	12,264
21	$2\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2 metil hexan)	15,619
22	$2\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2- 2 dime tilpentan)	20,279
23	$2\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2- 2- 3 tri metilbutan)	15,645
24	$3\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$ (benzen)	29,463
25	$3\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_8\text{H}_{14}$ (1 octină)	58,672
26	$3\text{CO} + 6\text{CH}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_{18}$ (n nonen)	77,968
27	$3\text{CO} + 7\text{CH}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (n decan)	9,287
28	$4\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_8\text{H}_8$ (stiren)	18,796
29	$4\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_{12}$ (n propil benzen)	52,080

10g Kp				
200 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K
-- 1,969	-- 6,017	9,047	--	--
0,221	-- 7,281	-- 12,032	--	--
-- 7,855	-- 14,202	-- 17,512	--	--
-- 6,101	-- 13,341	-- 16,961	--	--
-- 4,557	-- 12,868	-- 17,012	--	--
-- 6,704	-- 14,151	-- 20,113	--	--
7,877	-- 0,651	-- 4,413	-- 6,697	--
--	--	--	--	--
--	--	--	--	--
-- 17,182	--	--	--	--
-- 1,602	-- 8,401	-- 11,801	--	--
10,596	-- 3,232	-- 10,151	--	--

Tabel 2

Nr. crt.	Reacția	10g Kp					
		100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K
1	$2\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	15,717	3,927	-0,003	-1,965	-3,406	-3,933
2	$2\text{CO} + 2\text{CH}_4 = \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	50,489	17,469	6,643	0,960	-2,342	-4,544
3	$4\text{CO} + \text{CH}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_4$	24,473	4,123	-2,660	-	-	-
4	$4\text{CO} + 2\text{CH}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$ (buten)	73,257	20,293	9,316	1,331	-3,463	-
5	$4\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12}$ (n pentan)	111,032	41,447	20,262	6,704	-0,302	-4,943
6	$6\text{CO} + \text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_4$ (vinilace tilenă)	54,797	15,517	2,391	-4,122	-8,042	-
7	$6\text{CO} + 2\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_8$ (1 pentină)	85,537	27,257	7,831	-2,177	-7,702	-11,596
8	$6\text{CO} + 2\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_8$ (trans piperilen)	130,010	44,199	18,929	6,297	-2,728	-6,342
9	$6\text{CO} + 2\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_8$ (izopren)	120,682	45,381	18,980	6,779	-1,340	-6,421
10	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (1 hexen)	136,871	49,498	20,374	5,812	-2,905	-8,750
11	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (cis 2 hexen)	140,389	51,287	21,560	6,707	-2,010	-8,147
12	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (trans 3 hexen)	142,610	52,852	22,116	6,747	-2,273	-8,288
13	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2 metil penten)	144,537	53,270	22,781	7,561	-1,570	-7,658
14	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2 etil buten)	141,781	51,708	21,684	6,672	-2,253	-8,340
15	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (2-3 dime til buten)	146,602	52,036	23,185	7,752	-1,487	-7,697
16	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (3-3 dime til buten)	144,399	52,238	21,974	6,297	-2,899	-9,036
17	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (metileic lopentan)	168,262	63,940	29,166	11,760	0,947	-5,607
18	$6\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ (ciclo hexan)	174,837	66,190	29,975	11,867	1,002	-6,241

Nr. crt.	Reacția	10g Kp					
		100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	500 °K	600 °K
19	$6\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (n heptan)	166,291	60,399	25,069	7,406	-3,196	-10,262
20	$6\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2 metil ciclohexan)	169,735	61,874	25,931	7,944	-2,844	-10,033
21	$6\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2-2 dimetil pentan)	174,399	63,937	26,397	7,896	-3,204	-10,270
22	$6\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{16}$ (2-2-3 tri metil butan)	169,426	60,936	24,727	6,697	-4,154	-11,390
23	$8\text{CO} + 3\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{12}$	140,890	47,245	16,030	0,422	-8,942	-15,185
24	$8\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{16}$ (1 octen)	195,170	70,952	29,565	8,871	-3,543	-11,822
25	$8\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{16}$ (n propil ciclo pentan)	225,875	55,200	38,203	14,863	+0,796	-8,583
26	$8\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{16}$ (1-1 dime-til ciclohexan)	239,274	88,498	40,906	16,110	1,232	-9,619
27	$8\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{16}$ (cis 1-3 dimetil ciclohexan)	243,504	92,684	42,491	17,364	2,289	-7,762
28	$8\text{CO} + 4\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{16}$ (transl-3 dimetil ciclohexan)	237,922	89,804	40,432	15,746	0,934	-9,274
29	$8\text{CO} + 5\text{CH}_4 = 4\text{CO}_2 + \text{C}_9\text{H}_{20}$ (n nonan)	223,956	81,535	33,828	10,324	-3,818	-13,412
30	$\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{CHO}$	-16,569	-11,700	-10,350	-9,570	-9,100	-
31	$2\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}$	21,359	6,259	1,126	-1,291	-2,801	-3,807
32	$\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}$	7,046	-0,428	-2,919	-	-	-

Printr-o analiză oricât de sumară a tabelelor se constată că reacțiile dintre metan și monoxid de carbon, în care se formează apă drept produs oxigenat, se caracterizează prin constante de echilibru subunitare chiar și la temperatura camerei și mai jos. Constantele prezintă o vădită tendință de scădere odată cu creșterea temperaturii. În schimb acele reacții în care bioxidul de carbon este produsul secundar oxigenat, sînt în general termodinamic posibile pînă în apropierea temperaturii de 600°K. Desfășurarea lor este însă condiționată de energia de activare foarte mare, datorită stabilității deosebite a moleculei de metan.

O altă observație care se desprinde din cele două tabele este aceea că, în cazul combinațiilor de același tip constantele au valori maxime atunci cînd raportul de combinare este de două părți CO la o parte metan.

În sfîrșit se observă că valorile constantelor de echilibru se măresc la aceeași temperatură, pe măsură ce numărul moleculelor CO₂ care se eliberează din reacție crește. De fapt energia necesară procesului este furnizată în parte de dismutația oxidului de carbon.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădariu și E. Schönberger, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., fasc. 2, 135 [1961].
2. I. Cădariu și E. Schönberger, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., fasc. 1, 47 [1962].
3. I. Cădariu și E. Schönberger, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., fasc. 2, 100 [1962].
4. I. Cădariu și E. Schönberger, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., fasc. 1, 19 [1963].
5. H. Storch, N. Golumbic, R. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Moscova [1954].
6. L. P. Vladimirov, Zhur. fiz. Khim., 30, 1396 [1956].
7. Hodgmann, *Handbook of Chemistry and Physics* ed. 39.
8. *Manualul inginerului chimist*, Ed. tehnică, București, 1952.
9. M. H. Karapetianț, *Termodinamica chimică*, Ed. tehnică București, 1953.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ О РЕАКЦИИ МЕТАНА С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

(Резюме)

Вычисляются постоянные равновесия при различных температурах для ряда реакций метана с окисью углерода, в которых наряду с главным соединением получается, в качестве побочных продуктов, вода или двуокись углерода.

CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES SUR LA RÉACTION ENTRE MÉTHANE ET OXYDE DE CARBONE

(Résumé)

On a calculé les constantes d'équilibre aux différentes températures pour une série de réactions entre le méthane et le monoxyde de carbone, dont il résulte, outre le composé principal, de l'eau ou du bioxyde de carbone comme produits secondaires.

DETERMINAREA IODOMETRICĂ A CROMAȚILOR ȘI PERMANGANAȚILOR ÎN PREZENȚA IONULUI FERIC

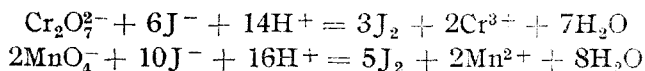
de

Acad. RALUCA RIPAN și C. STAMSAV

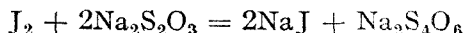
*Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la
Universitatea „Babeș – Bolyai” Cluj, 13–14 iunie 1964*

Continuând studiul asupra utilizării polifosfatului de sodiu — sarea lui Graham — în chimia analitică cantitativă [1–6], în această lucrare prezentăm rezultatele obținute la dozarea iodometrică a cromaților și permanganatilor în prezența fierului trivalent, folosind polifosfatul de sodiu ca agent de blocare pentru fier (III).

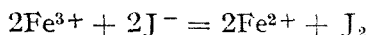
Determinarea iodometrică a cromaților și permanganatilor se bazează pe proprietatea oxidantă a acestor anioni în mediul acid, ambii oxidează iodul din ioduri la iod elementar după ecuațiile :



Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon:



Această determinare nu se poate efectua în prezența ionului feric, deoarece și acesta oxidează iodul din ioduri la iod elementar, după ecuația :



și astfel se obțin rezultate mai mari.

R. Pribil și J. Sykora [7] au utilizat complexon III pentru îndepărtarea acțiunii jenante a fierului (III). Complexonul III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic) formează cu Fe^{3+} un complex stabil începînd de la $\text{pH} = 1,5$ [8]. Prin această complexare a fierului (III) cu complexon III se pot determina cromații și permanganatii în prezența fierului trivalent.

Această metodă a lui R. Pribil și J. Sykora are multe avantaje : rapiditate, simplitate, exactitate.

Pe lângă aceste avantaje, înșiși autorii metodei au sesizat unele deficiențe :

— În cazul dozării cromaților la punctul de echivalență, soluția se colorează în roșu-violet din cauza complexonatului de crom (III) care se formează, îngreunând sesizarea punctului de echivalență. Datorită acestui fapt, metoda se poate aplica numai în cazul cantităților mici de crom — 20 mg în 200 ml soluție.

— Iodura de potasiu trebuie adăugată repede, deoarece $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ poate oxida ușor complexonul III.

Metoda pe care o propunem pentru dozarea iodometrică a cromaților și permanganaiților în prezența ionului feric se bazează pe proprietatea polifosfatului de sodiu de a bloca — sechestra — ușor fierul (III), dând un complex solubil în exces de reactiv, incolor și stabil la pH-ul acid la care se desfășoară reacția între $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și J^- sau M_1O_4^- și J^- .

Modul de lucru. Soluția care conține $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și Fe^{3+} sau MnO_4^- și Fe^{3+} se tratează cu o soluție apoasă de polifosfat de sodiu 1—1,5 n. De cele mai multe ori, la începutul adăugării polifosfatului de sodiu se formează un precipitat, care se dizolvă în exces de reactiv. Formarea precipitatului este în funcție de cantitatea de fier (III) și de aciditatea soluției. După dizolvarea precipitatului se mai adaugă aceeași cantitate de polifosfat de sodiu în exces, necesară pentru menținerea în soluție și a cromului (III) și manganului (II), care rezultă din reacție, deoarece și cromul (III) și manganul (II) formează un precipitat, dacă se găsesc în exces față de polifosfat de sodiu. Excesul de polifosfat de sodiu mai este necesar pentru blocarea totală a fierului (III). Blocarea totală a fierului (III) se obține atunci când la un mol de fier adăugăm 6 moli de polifosfat de sodiu sau mai mult. Excesul de polifosfat de sodiu nu jenează determinarea. Se diluează cu apă la 200 ml și se adaugă, pentru a crea mediul acid, 10—20 ml acid clorhidric 2 n sau mai bine acid sulfuric. Se adaugă 0,5 g iodură de potasiu dizolvată în 10 ml apă și se titrează iodul rezultat din reacție cu tiosulfat de sodiu în modul cunoscut.

Cantitatea de cromat din proba analizată va fi :

$$g \text{ Me}_2\text{CrO}_4 = \frac{n \cdot T \cdot \text{Me}_2\text{CrO}_4}{3 \cdot 158,126}$$

$$g \text{ Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{n \cdot T \cdot \text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \cdot 158,126}$$

$$g \text{ Cr} = \frac{n \cdot T \cdot 52,01}{3 \cdot 158,126}$$

unde n = numărul mililitrilor de tiosulfat de sodiu folosiți la titrare.

T = titrul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Me^+ = K^+ , Na^+ etc.

Cantitatea de permanganat din proba analizată va fi :

$$g \text{ KMnO}_4 = \frac{n \cdot T \cdot 31,66}{158,126}$$

$$g \text{ Mn} = \frac{n \cdot T \cdot 10,988}{158,126}$$

unde n și T au aceeași semnificație ca mai sus.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Din datele practice obținute se vede că dozarea iodometrică a cromăților și permanganăților în prezența ionului feric se poate face cu rezultate bune prin folosirea polifosfatului de sodiu ca reactiv de blocare a fierului (III).

Această metodă prezintă avantajul că se poate sesiza ușor punctul de echivalență, deoarece polifosfatul de fier (III) este solubil, și cel de mangan (II) de asemenea, ambii fiind incolori. Polifosfatul de crom (III) este verde, colorație care se obține și la punctul de echivalență în mod obișnuit.

Un alt avantaj al metodei constă în faptul că polifosfatul de sodiu nu reacționează cu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , J_2 și KJ .

Polifosfatul de sodiu se prepară ușor prin calcinarea la 900°C într-o capsulă de platină a fosfatului primar de sodiu, sau a fosfatului acid de sodiu și amoniu $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Topitura transparentă care se obține se răcește brusc. Polifosfatul de sodiu este solubil în apă, însă dizolvarea decurge încet.

Tabel 1

Rezultatele practice obținute la dozarea iodometrică a cromăților în prezența ionului feric

Nr. crt.	Crom luat mg	Fier luat mg	Crom regăsit mg	Eroare %
1	17,642	10,161	17,640	-0,011
2	17,642	10,161	17,640	-0,011
3	17,642	10,161	17,640	-0,011
4	17,642	10,161	17,640	-0,011
5	44,105	10,161	43,962	-0,32
6	44,105	10,161	44,054	-0,011
7	44,105	10,161	44,054	-0,011
8	44,105	10,161	43,962	-0,32
9	88,21	10,161	87,921	-0,32
10	88,21	10,161	88,014	-0,32
11	88,21	10,161	88,108	-0,22
12	88,21	10,161	87,921	-0,32
13	17,642	101,61	17,696	+0,30
14	17,642	101,61	17,640	-0,011
15	17,642	203,22	17,640	-0,011
16	17,642	203,22	17,658	+0,09

Tabel 2

Rezultatele practice obținute la dozarea iodometrică a permanganatilor în prezența ionului fier

Nr. crt.	Mangan luat mg	Fier luat mg	Mangan regăsit mg	Eroare %
1	13,020	22,621	13,020	0
2	13,020	22,621	13,020	0
3	13,020	22,621	12,996	-0,18
4	13,020	22,621	12,970	-0,38
5	32,55	22,621	32,551	+0,0030
6	32,55	22,621	32,491	-0,18
7	32,55	22,621	32,430	-0,37
8	32,55	22,621	32,491	-0,18
9	65,10	22,621	65,031	-0,10
10	65,10	22,621	64,921	-0,27
11	65,10	22,621	65,042	-0,088
12	65,10	22,621	65,031	-0,10
13	13,020	339,31	13,020	0
14	13,020	339,31	13,020	0
15	13,020	339,31	13,020	0
16	13,020	339,31	12,97	-0,38

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și C. Stanisav, Studii și Cercetări Ști. Fil. Cluj, Ser. I, Nr. 3-4, 44 [1952].
2. R. Ripan și M. Vancea, Studii și Cercetări Ști. Fil. Cluj, Ser. I, Nr. 3-4, 51 [1952].
3. R. Ripan și G. Marcu, Bul. științ. Acad. R.P.R., Ser. Mat., Fizică, Chim. 6, 243 [1954].
4. R. Ripan C. Stanisav, G. Marcu și M. Vancea, Rev. Chim. Acad. R.P.R. 3, 13 [1958].
5. R. Ripan și C. Stanisav, Stud. Univ. Babeș - Bolyai, Chem., fasc. 1, 63 [1961].
6. R. Ripan și C. Stanisav, Stud. Univ. Babeș - Bolyai, Chem. fasc. 1, 131 [1963].
7. R. Pribil și J. Sykora, Chem. listy, 45, 105 [1951].
8. R. Pribil *Complexonii în chimia analitică*, Edit. tehn., București, 1961, pag. 148.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМАТОВ И ПЕРМАНГАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНА ЖЕЛЕЗА (III)

(Резюме)

Авторы предлагают метод йодометрического определения хроматов и перманганатов в присутствии иона железа (III). Этот метод основан на свойстве полифосфата натрия — соли Грэма — легко блокировать железо (III).

При обработке раствора железа (III) избытком полифосфата натрия получается полифосфат железа (III), являющийся растворимым, бесцветным и устойчивым в условиях кислого рН, при которых проходит реакция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с J^- или MnO_4^- с J^- .

Таким образом железо (III) не окисляет йод из йодидов на элементарный йод и, следовательно, можно определить с хорошими результатами хроматы и перманганаты в присутствии железа (III) при использовании полифосфата натрия — соли Грэма.

DÉTERMINATION IODOMÉTRIQUE DES CHROMATES ET DES PERMANGANATES EN PRÉSENCE DE L'ION FERRIQUE

(R é s u m é)

Nous proposons dans le présent travail une méthode pour la détermination iodométrique des chromates et des permanganates en présence de l'ion ferrique. Cette méthode se fonde sur la propriété du polyphosphate de sodium — sel de Graham — de bloquer ou „séquestrer” légèrement le fer (III).

Par traitement du fer (III) au polyphosphate de sodium en excès, on obtient le polyphosphate de fer (III) soluble, incolore et stable, dans les conditions de pH acide où se déroule la réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et J^- ou MnO_4^- et J^- .

De cette façon le fer (III) n'oxyde pas l'iode des iodures jusqu'à l'iode élémentaire et, en conséquence, on peut doser avec de bons résultats les chromates et les permanganates en présence du fer (III) par l'emploi du polyphosphate de sodium (sel de Graham).

COMPORȚAREA POLIFOSFAȚILOR METALICI SOLUBILI FAȚĂ DE SCHIMBĂTORII DE IONI (II)

Dozarea rapidă a cromului trivalent în prezență de zinc, cobalt, nichel și cupru cu ajutorul cationiților

de

Acad. RALUCA RIPAN și C. STANISAV

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică republicană de chimie, Iași, 28 – 31 mai 1964

Una din comportările cele mai de seamă ale polifosfatului de sodiu (sarea lui Graham) este proprietatea de a bloca foarte ușor majoritatea ionilor metalici. Astfel, prin tratarea soluțiilor sărurilor metalelor cu polifosfatul de sodiu, la început apare un precipitat care se dizolvă în exces de reactiv, dând naștere la polifosfați solubili ai acestor metale.

În general, sub denumirea de polifosfat de sodiu — sarea lui Graham — se înțelege produsul sticlos obținut prin calcinarea într-o capsulă de platină a fosfatului primar de sodiu, a fosfatului acid de sodiu și amoniu $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sau a trimetafosfatului de sodiu $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ la 900°C răcind brusc apoi topitura. Acest produs are formula generală $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, cu structura lineară în care atomii de fosfor sînt legați între ei prin intermediul atomilor de oxigen [1].

Constituția polifosfatului de sodiu și în special a polifosfaților metalici solubili, nu este încă lămurită. În literatura de specialitate sînt multe lucrări care se ocupă cu această problemă, dar nu s-a ajuns încă la o părere unică. Cea mai mare parte dintre cercetători susțin că se formează anioni complecși [2–9].

E. Thilo și colaboratorii [10] au emis ipoteza că polifosfatul de sodiu funcționează ca un schimbător de ioni în soluție. Această ipoteză a lui E. Thilo este susținută de A. Weiss și E. Michel [11].

Din studiul pe care l-am făcut asupra comportării polifosfaților metalici solubili, s-a constatat că aceștia se comportă diferit față de schimbătorii de ioni — cationiți. În calitate de schimbători de ioni s-a folosit cationitul puternic acid Amberlite IR-120 (H), care este un copolimer al stirenului cu divinil-benzen și conține gruparea activă $-\text{SO}_3\text{H}$.

În privința comportării față de Amberlite IR—120 (H) polifosfații metalici solubili în exces de polifosfat de sodiu se clasifică în trei categorii distincte :

1. Din prima categorie fac parte polifosfații metalici stabili care nu sînt reținuți de Amberlite IR—120 (H) și trec cantitativ în eluat. Așa se comportă polifosfații de fier (III), de crom (III) la cald, de ceriu (IV).

2. Din a doua categorie fac parte polifosfații metalici care prin trecerea lor peste o coloană cromatografică umplută cu Amberlite IR—120 (H) se descompun și ionii metalici sînt reținuți integral pe coloană. Așa se comportă polifosfatul de sodiu, amoniu, potasiu, cobalt(II), cupru(II), nichel(II), zinc(II).

3. Din a treia categorie fac parte polifosfații metalici care ocupă un loc intermediar între primele două categorii. Prin trecerea acestor polifosfați peste o coloană cromatografică umplută cu Amberlite IR—120 (H), ionul metalic din polifosfatul respectiv este reținut parțial de cationit, iar o parte trece în eluat sub formă de polifosfat. Așa se comportă polifosfații de aluminiu(III), ceriu(III), bismut(III), crom(III) la rece, fier(II), bariu(II), mangan(II).

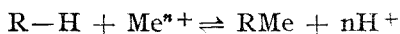
Repartizarea procentuală a concentrației ionului metalic din polifosfat în eluat și pe coloană este dată în tabelul 1.

Tabel 1

Repartizarea procentuală a concentrației ionilor metalici din polifosfații respectivi în eluat și pe coloană

Nr. crt.	Denumirea polifosfatului	Me % în eluat	Me % pe coloană
1	Polifosfat de ceriu (III)	68,64	31,36
2	Polifosfat de aluminiu (III)	55,76	44,24
3	Polifosfat de mangan (II)	26,61	73,39
4	Polifosfat de bariu (II)	14,58	85,42
5	Polifosfat de crom (III)	4,38	95,62

Schimbul ionic are loc după următoarea ecuație generală :



unde R este un radical macromolecular.

Reacția este reversibilă și echilibrul se poate deplasa spre dreapta sau spre stînga, în funcție de stabilitatea polifosfaților metalici. În general, dacă un ion metalic formează o combinație complexă stabilă cu un agent complexant, atunci echilibrul reacției se va deplasa spre stînga, nu va avea loc schimbul ionic și metalul va trece în eluat sub formă de complex, cum este cazul polifosfaților metalici din prima categorie. Dacă în schimb complexul care se formează nu este stabil, echilibrul reacției se va deplasa spre dreapta, se va realiza schimbul ionic între ionul metalic și ionul de hidrogen care trece în soluție, iar ionul metalic este reținut integral de rășina cationică. Așa este cazul polifosfaților din categoria a doua.

Sînt și cazuri cînd stabilitatea complexilor formați este aproximativ de același ordin ca și constanta de schimb ionic, și ionii metalici se repartizează atît în eluat cît și pe coloană, cum este cazul polifosfaților din categoria a treia.

Această comportare diferită a polifosfaților metalici față de Amberlite IR—120 (H) ne arată și stabilitatea diferită a acestora. Cei mai stabili sînt polifosfații metalici care trec cantitativ în eluat — nu se descompun — (polifosfații de ceriu(IV), fier(III), crom(III) la cald) și cel mai puțin stabili sînt polifosfații metalici care se descompun total prin trecerea lor prin coloană cromatografică cu Amberlite IR—120 (H), ionii metalici rămînd legați cantitativ de coloană (polifosfații de zinc (II) nichel(II), cupru (II), cobalt (II)). Stabilitatea polifosfaților metalelor trivalente este mai mare decît cea a metalelor bivalente.

Acest criteriu de clasificare a polifosfaților metalici solubili în cele trei categorii, este oarecum relativ, pentru faptul că s-a lucrat în condiții bine stabilite. Astfel s-a folosit o coloană cromatografică cu diametru de 15 mm, lungimea coloanei cu Amberlite IR—120 100 mm, ceea ce corespunde la 8 grame rășină uscată, cu granulația 20—50 mm. Viteza de scurgere 8—10 ml/minut. S-a lucrat la temperatura camerei.

Această comportare a polifosfaților, cauzată de stabilitatea diferită a lor, are o importanță mare în chimia analitică și grație acestui fapt într-o lucrare anterioară (12) s-a instituit o metodă de dozare a fierului(III) în prezență de cupru(II), cobalt(II) și nichel(II).

În continuarea lucrării se expun rezultatele obținute la dozarea rapidă a cromului(III) în prezență de zinc(II), cobalt (II), nichel(II) și cupru(II).

Comportarea polifosfatului de crom trivalent față de Amberlite IR—120 (H), este oarecum aparte, în comparație cu comportarea altor polifosfați. Dacă trecem o soluție apoasă de polifosfat de crom solubil fără încălzirea prealabilă a soluției, prin coloana cromatografică cu Amberlite IR—120 (H), atunci cea mai mare parte a cromului rămîne legată de rășină, după cum se vede din tabelul 1. Dacă în schimb încălzim la fierbere soluția apoasă de polifosfat de crom(III), cînd are loc schimbarea culorii soluției în verde și după răcire o trecem prin coloana cu Amberlite IR—120 (H), atunci cromul trece cantitativ în eluat ca polifosfat. Ceilalți polifosfați se descompun, iar Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} în aceste condiții rămîn legați integral de coloană.

Modul de lucru. Soluției apoase care conține Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} i se adaugă soluție apoasă de polifosfat de sodiu 1,5—2 n pînă dispăre precipitatul care apare inițial. Se încălzește la fierbere, cînd soluția se colorează în verde. Dacă prin încălzire apare un precipitat se mai adaugă polifosfat de sodiu pînă dispăre precipitatul. Se răcește soluția și se trece prin coloana cromatografică umplută cu Amberlite IR—120 (H), cînd cromul trece în eluat iar ceilalți ioni rămîn legați de coloană. La determinările practice s-a folosit o coloană cromatografică cu diametrul de 3,5 cm, lungimea coloanei 9 cm, granulația Amberlitului IR—120 a fost de 20—50 mm. Viteza de scurgere 8—10 ml/minut. După aducerea cantitativă a polifosfatului de crom în eluat, se oxidează cromul din soluție la CrO_4^{2-} cu H_2O_2 3% în mediu bazic și se dozează iodometric în felul următor :

Soluția verde de polifosfat de crom se tratează cu 20 ml NaOH 10% (uneori mai mult în funcție de cantitatea de Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Na^+) și 30 ml H_2O_2 3%. Se fierbe, și după un scurt timp soluția devine galbenă. Se mai fierbe încă 5 minute și se adaugă 5 ml $NiSO_4$ 5%. După ce s-a liniștit reacția la început vehementă, se mai fierbe încă 5 minute și se răcește. Se adaugă 0,5–1 g KJ și 10–15 ml HCl conc. Iodul rezultat din reacție se titrează cu $Na_2S_2O_3$, folosindu-se o soluție de amidon ca indicator.

În cazul cantităților mari de crom, eluatul cu polifosfatul de crom se aduce la balon cotat, se ia o cotă-parte și se dozează cromul.

Cantitatea de crom din proba analizată va fi :

$$g \text{ Cr} = \frac{n \cdot T \cdot 17,336}{158,126}$$

în care :

n este numărul mililitrilor de $Na_2S_2O_3$ folosiți la titrare

T titrul soluției de $Na_2S_2O_3$

Pentru desorbția zincului, cobaltului, nichelului și cuprului de pe rășină se spală coloana cu HCl 10–12%, când are loc totodată și regenerarea rășinii.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelul 2.

Tabel 2

Rezultatele practice obținute la dozarea cromului în prezență de zinc, cobalt, nichel și cupru

Nr. crt.	Cr introdus g	Zn introdus g	Co introdus g	Ni introdus g	Cu introdus g	Suma Zn+Co + Ni+Cu introdus g	Cr regăsit g	eroare %
1	0,031832	0,0325	0,0295	0,0290	0,0315	0,1225	0,031907	+0,23
2	0,031832	0,0650	0,0590	0,0580	0,0630	0,2450	0,031832	0
3	0,031832	0,1300	0,1180	0,1160	0,1260	0,4900	0,031832	0
4	0,031832	0,1950	0,1770	0,1740	0,1890	0,7350	0,031907	+0,23
5	0,079580	0,0130	0,01180	0,01160	0,01260	0,0490	0,079753	+0,21
6	0,15916	0,0130	0,01180	0,01160	0,01260	0,0490	0,15919	+0,023
7	0,31832	0,0130	0,01180	0,01160	0,01260	0,0490	0,31757	-0,23

Din tabelul 2 se vede că noua metodă pe care o propunem pentru dozarea rapidă a cromului trivalent în prezența zincului, cobaltului, nichelului și cuprului este exactă și va putea fi folosită în practică.

Un alt avantaj al metodei constă în faptul că aparatura este foarte simplă, la nevoie se poate folosi o biuretă obișnuită de laborator ca și coloana cromatografică. Polifosfatul de sodiu — sarea lui Graham — se prepară ușor și este solubil în apă (solubilizarea decurgînd încet).

BIBLIOGRAFIE

1. E. Thilo, Zhur. priklad. Khim., **29**, 1621 [1956].
2. K. F. Jahr, Forsch. u. Fortschr., **24**, Sonderheft, 1, 3 [1948].
3. O. Pfundt, G. Jander și K. F. Jahr, Z. analyt. Chem., **128**, 373 [1948].
4. Acad. R. Ripan și G. Marcu, Com. Acad. R.P.R., **7**, 323 [1957].
5. Acad. R. Ripan și G. Marcu, Com. Acad. R.P.R., **8**, 655 [1958].
6. Acad. R. Ripan și M. Vancea, Studii și cercetări Ști., Chim. Fil. Cluj, **3**, 3-4, 51 [1952].
7. A. K. Bronnikov, Zhur. priklad. Khim., **12**, 1287 [1939].
8. R. C. Mehrotra și W. R. Dhar, Proc. Nat. Acad. Sci., India, **16**, 373 [1948].
9. R. C. Mehrotra și V. S. Gupta, J. Polymer Sci., **54**, 613 [1961].
10. E. Thilo, A. Sonntag, K. H. Rattay, Z. anorg. Chem., **383**, 365 [1956].
11. A. Weiss și E. Michel, Z. anorg. Chem., **296**, 313 [1958].
12. Acad. R. Ripan și C. Stanisav, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **1**, 131 [1963].

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИФОСФАТОВ ПО
ОТНОШЕНИЮ К ИОНООБМЕННИКАМ (II)

*Быстрое определение трёхвалентного хрома в присутствии цинка, кобальта,
никеля и меди при помощи катионитов*

(Резюме)

В работе изучается поведение растворимых металлических полифосфатов по отношению к сильно кислому катиониту Amberlite IR — 120 (H). С этой точки зрения, полифосфаты делятся на три различные категории:

1. Растворимые металлические полифосфаты, которые при прохождении через хроматографическую колонку с Amberlite IR — 120 (H) количественно переходят в элюат. Так ведут себя полифосфаты железа (III), хрома (III), в горячем состоянии, и церия (IV).

2. Растворимые металлические полифосфаты, разлагающиеся при их прохождении через хроматографическую колонку с Amberlite IR — 120 (H). Металлические ионы количественно задерживаются на колонке. Так ведут себя полифосфаты натрия, аммония, калия, кобальта (II), меди (II) никеля (II), цинка (II).

3. Растворимые металлические полифосфаты, занимающие промежуточное место между первыми двумя категориями. Часть металлического иона из соответствующего полифосфата задерживается катионитом, а другая часть переходит в элюат в виде полифосфата. Так ведут себя полифосфаты церия (III), алюминия (III), хрома (III), в холодном состоянии, железа (II), марганца (II), бария (II).

В продолжении работы был разработан быстрый метод определения хрома (III) в присутствии цинка (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

Если растворимый полифосфат хрома (III) (в избытке полифосфата натрия) нагревается до кипения и после охлаждения проводится через хроматографическую колонку с Amberlite IR — 120 (H), то он количественно переходит в элюат. Для определения, хром окисляется на CrO_4^{2-} с помощью H_2O_2 в щелочной среде и определяется йодометрически. Другие растворимые полифосфаты цинка (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) разлагаются в этих условиях и ионы этих металлов остаются количественно связанными на колонке. Это позволило авторам провести отделение и быстрое определение хрома в присутствии вышеуказанных элементов, при использовании полифосфата натрия — соли Грэма — в качестве агента блокирования.

LE COMPORTEMENT DES POLYPHOSPHATES MÉTALLIQUES SOLUBLES ENVERS
LES ÉCHANGEURS D'IONS (II)

*Dosage rapide du chrome trivalent en présence de zinc, cobalt, nickel et cuivre,
à l'aide des cationites*

(R é s u m é)

Les auteurs étudient le comportement des polyphosphates métalliques solubles envers le cationite fortement acide Amberlite IR-120 (H). De ce point de vue les polyphosphates peuvent être répartis en trois catégories distinctes :

1. Les polyphosphates métalliques solubles, qui, en traversant une colonne chromatographique avec de l'Amberlite IR-120 (H), passent quantitativement dans l'éluat. Tel est le comportement des polyphosphates de fer (III), de chrome (III) à chaud, de cérium (IV).

2. Les polyphosphates métalliques solubles, qui se décomposent par leur passage sur une colonne chromatographique avec de l'Amberlite IR-120 (H), les ions métalliques étant retenus quantitativement sur la colonne. Ainsi se comportent les polyphosphates de sodium, ammonium, potassium, cobalt (II), cuivre (II), nickel (II), zinc (II).

3. Les polyphosphates métalliques solubles, qui occupent une place intermédiaire entre les deux premières catégories. Une partie de l'ion métallique du polyphosphate respectif est retenue par le cationite, l'autre partie passe dans l'éluat sous forme de polyphosphate. C'est le cas des polyphosphates de cérium (III), aluminium (III), chrome (III) à froid, fer (II), manganèse (II), baryum (II).

La suite de l'étude institue une méthode rapide de dosage du chrome (III) en présence de zinc (II), de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II).

Le polyphosphate de chrome (III) soluble (dans un excès de polyphosphate de sodium), chauffé jusqu'à ébullition puis refroidi, est passé dans une colonne chromatographique avec de l'Amberlite IR-120 (H) et passe ensuite quantitativement dans l'éluat. Pour le dosage, le chrome est oxydé en CrO_4^{2-} par H_2O_2 en milieu basique et déterminé iodométriquement. Les autres polyphosphates solubles de zinc (II), cobalt (II), nickel (II) et cuivre, (II) dans les mêmes conditions se décomposent et les ions de ces métaux restent liés quantitativement sur la colonne. C'est ce qui a permis la séparation et le dosage rapide du chrome en présence des éléments énumérés plus haut, grâce à l'emploi du polyphosphate de sodiums - sel de Graham - comme agent de séquestration.

DOZAREA PERMANGANOMETRICĂ A CATIONILOR (II)

O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a nichelului și cobaltului după precipitarea ca $[\text{MeA}_{2-4}](\text{SCN})_2$ ($\text{A}=\text{py}$, o-fenatrolină)

de

C. LITEANU și I. ROSTÁS

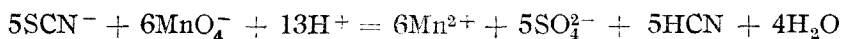
*Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la
Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj, 13 – 14 iunie 1964*

Determinarea directă cu permanganat a cationilor ce nu se mai pot oxida este exclusă în mod evident. În mod indirect există însă posibilitatea determinării cationilor dacă se vor precipita în prealabil cu un anion simplu sau complex, care fiind reducător se poate oxida cu permanganat după o stoechiometrie cunoscută și reproductibilă în condiții de lucru nu prea pretențioase.

Dintre o serie de anioni reducători față de permanganat, ionul SCN^- sau cei complecși cu SCN^- prezintă o serie de avantaje și anume:

a) Formează combinații greu solubile, precipitate deci, cu o serie de ioni simplii sau complecși. Astfel avem CuSCN , PbOHSCN și mai ales precipitatele din clasa $[\text{Me}^{\text{II}}\text{A}_2](\text{SCN})_2$, în care A este piridină, o-fenatrolină, α, α' -dipiridil, iar $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pt^{2+} , Pb^{2+} . Tot aici trebuie să amintim precipitatele pe care le dau o serie de ioni complecși ca $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, etc., cu mulți cationi anorganici simpli sau complecși (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Tl^+ , etc).

b) Stoechiometria reacției de titrare este foarte avantajoasă întrucât pentru 1 mol SCN^- se consumă 6 echivalenți gram de MnO_4^- conform reacției:



Titrarea SCN^- se realizează ușor în mediu de HCl 1,5–2 n și în prezență de I_2 . Se titrează apoi cu soluție de KMnO_4 până la decolorarea soluției violete de I_2 în CCl_4 și colorarea concomitentă a soluției apoasă în violet cu KMnO_4 .

Marele avantaj al acestei metode [1] față de metoda cu iodat sau bromat pe lângă inexistența pericolului de oxidare a SCN^- și cu oxigenul din atmosferă, constă mai ales în virajul dublu la punctul de echivalență:

decolorarea tetraclorurii de carbon (oxidarea I_2 la ICl) și colorarea soluției apoasă exces de permanganat.

Într-o lucrare anterioară [2] s-a studiat determinarea permanganometrică indirectă a ionilor Zn^{2+} și Cd^{2+} după prealabila lor precipitare pe de o parte sub formă de $[Zn py_2](SCN)_2$, respectiv $[Cd py_2](SCN)_2$, iar pe de altă parte sub formă de $[Zn(o-fen)_2](SCN)_2$, respectiv $[Cd(o-fen)_2](SCN)_2$.

În lucrarea de față s-a studiat posibilitatea determinării permanganometrică indirecte a ionilor Ni^{2+} și Co^{2+} , după prealabila lor precipitare pe de o parte sub formă de $[Ni py_4](SCN)_2$, respectiv $[Co py_4](SCN)_2$, combinații sintetizate de H. G r o s s m a n n [3], iar pe de o altă parte sub formă de $[Ni(o-fen)_2](SCN)_2$, respectiv $[Co(o-fen)_2](SCN)_2$.

Formarea combinației greu solubile $[Ni py_4](SCN)_2$ a fost folosită atât pentru dozarea gravimetrică a Ni^{2+} [4] cât și pentru dozarea volumetrică indirectă prin titrarea SCN^- , argentometric [5], mercurimetric cu indicator redox [6], cerimetric [7], [8] și spectrofotometric [9], [14].

Formarea combinației greu solubil $[Co py_4](SCN)_2$ a fost folosită de asemenea atât pentru dozarea gravimetrică a Co^{2+} [10], cât și pentru dozarea volumetrică indirectă prin titrare SCN^- argentometric [11], mercurimetric cu indicator redox [6], cerimetric [7], [8] și spectrofotometric [9], [14].

Formarea combinațiilor greu solubile de Ni^{2+} și Co^{2+} cu o-fenantrolină au fost folosite pentru dozarea gravimetrică atât pentru Ni^{2+} [12] cât și pentru Co^{2+} [13].

În cele ce urmează se va descrie o nouă metodă permanganometrică pentru determinarea nichelului și cobaltului, bazată pe precipitarea lor prealabilă pe de o parte sub formă de $[Nipy_2](SCN)_2$ respectiv $[Copoly_4](SCN)_2$ iar pe de o altă parte sub formă de $[Ni(o-fen)_2](SCN)_2$ respectiv $[Co(o-fen)_2](SCN)_2$.

Modul de lucru pentru preluarea precipitatului $[Me^{II} py_4](SCN)_2$. ($Me^{II} = Ni^{2+}$ și Co^{2+}) Soluției care conține la 50 ml 3–16 mg Ni respectiv 3–16 mg Co i se adaugă 1 g KSCN apoi se încălzește pînă la fierbere și se adaugă 1 ml piridină. Se lasă să se răcească pînă la temperatura camerei și se filtrează prin hîrtia de filtru bandă albastră. Se spală de 5 ori cîte 2–4 ml soluție de piridină 5%. (Precipitatul din pahar se aduce pe pîlnia filtrantă cu o soluție de KSCN 1% și piridină 1%, sau cu soluția mumă.) Se trage bine la trompă. Precipitatul se introduce cu hîrtia de filtru în flaconul de titrare, apoi pîlnia se spală cu 50–75 ml apă fierbinte care se prinde în flacon. Se fierbe cel puțin 10 minute pentru dizolvarea precipitatului și pentru îndepărtarea completă a piridinei. Se răcește la temperatura camerei, apoi se adaugă HCl concentrat pînă la concentrația 1,5–2,0 n în HCl. În soluția obținută se adaugă 5 ml CCl_4 și 10 picături de ICl 0,05 m și se agită. CCl_4 se va colora de la început în violet (soluție de I_2), iar soluția apoasă se colorează în galben deschis. În continuare se titrează SCN^- cu $KMnO_4$ 0,1 n agitînd continuu. Spre sfîrșitul titrării dispăre culoarea galbenă a soluției apoase și se deschide mult culoarea violetă a CCl_4 . Titrarea se definitivează așteptînd și agitînd după fiecare picătură de $KMnO_4$ pînă la decolorarea CCl_4 și colorarea

în slab roz a soluției apoase. Durata unei determinare este de aproximativ 30 min. 1 ml soluție de KMnO_4 0,1 n corespunde la 0,4893 mg Ni respectiv 0,4912 mg Co.

Reactivi. Piridină, KSCN (solidă), KMnO_4 (titrul se stabilește cu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sau cu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). ICl preparată astfel: 1,75 g KIO_3 și 2,77 g KI se dizolvă în 25 ml apă în balon cotat de 1000 ml, se adaugă 20 ml acid clorhidric concentrat și 1 ml CCl_4 , apoi o soluție de 0,025 m de KIO_3 pînă la decolorarea CCl_4 ; se completează cu apă la semn.

Rezultatele sînt trecute în tabelul 1 a și 1 b.

Modul de lucru pentru preluarea precipitatului $[\text{Ni}(\text{o-fen})_2](\text{SCN})_2$. Soluției care conține la 50 ml 3–16 mg Ni, i se adaugă 0,5 g KSCN , se încălzește pînă la fierbere, apoi i se adaugă sub agitare o soluție apoasă de clorhidrat de o-fenantrolină 2% în mic exces. Precipitatul format se lasă în pahar pînă se răcește la temperatura camerei și se filtrează prin pîlnie filtrantă cu hîrtie de filtru bandă albastră. Precipitatul din pahar se spală la început cu soluția mămă, apoi de 6 ori cîte 5 ml soluție apoasă 1% de o-fenantrolină.

Precipitatul cu hîrtia de filtru se introduce într-un flacon de titrare, iar pîlnia se spală cu 50–75 ml apă fierbinte. Se încălzește pînă la dizolvarea completă a precipitatului, se răcește la temperatura camerei și se adaugă HCl concentrat pînă la concentrația 1,5–2,0 n în HCl . Se titrează ca în cazul precipitării sub formă de $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$. Durata unei determinări este aproximativ 25 minute. 1 ml soluție de KMnO_4 0,1 n corespunde la 0,4893 mg Ni.

Modul de lucru pentru preluarea precipitatului $[\text{Co}(\text{o-fen})_2](\text{SCN})_2$. Soluției care conține la 100 de ml 3–25 mg cobalt i se adaugă 1 g KSCN , se încălzește pînă la fierbere, apoi se adaugă sub agitare o soluție apoasă 2% de clorhidrat de o-fenantrolină. Se menține aproape de fierbere pînă la aglomerarea precipitatului. Precipitatul format se lasă în pahar pînă se răcește la temperatura camerei și se filtrează prin hîrtie de filtru bandă albastră. Precipitatul din pahar se aduce pe pîlnie cu apă distilată, apoi se spală cel puțin de 6 ori cu 5–10 ml apă distilată fierbinte.

¶ Precipitatul cu hîrtia de filtru se introduce într-un flacon de titrare iar pîlnia se spală cu 50–75 ml apă fierbinte. În flacon se adaugă apoi aprox. 40 ml NaOH 2 n și se încălzește pînă la dizolvarea completă a precipitatului. Se răcește la temperatura camerei, se neutralizează cu acid clorhidric concentrat și se adaugă HCl conc. în continuare pînă la concentrația 1,5–2,0 n în HCl , apoi se titrează ca în cazul precipitării sub formă de $[\text{Me py}_2](\text{SCN})_2$. Durata unei determinări este aproximativ 25 de minute.

Rezultatele sînt trecute în tabelul 2a și 2b.

1 ml soluție de KMnO_4 0,1 n corespunde la 0,4912 mg Co.

Din examinarea datelor cuprinse în cele două tabele reiese că pentru cantitățile de Ni și Co arătate, exactitatea metodei este practic aceeași, atît pentru piridină cît și pentru o-fenantrolină. Trebuie se menționăm că determinarea cobaltului în forma ca $[\text{Co}(\text{o-fen})_2](\text{SCN})_2$ este foarte avantajoasă deoarece precipitatul este deosebit de greu solubil în apă și în acizi.

Tabel I a

 $[\text{Ni py}_4](\text{SCN})_2$

Ni luat mg	Ni găsit mg	Diferența mg	Eroarea %
3,15	3,16	+ 0,01	+ 0,32
	3,18	+ 0,03	+ 0,95
	3,13	- 0,02	- 0,63
4,73	4,70	- 0,03	- 0,64
	4,67	- 0,06	- 1,27
	4,70	- 0,03	- 0,64
6,30	6,29	- 0,01	- 0,16
	6,30	0,00	0,00
	6,33	+ 0,03	+ 0,48
7,88	7,85	- 0,03	- 0,38
	7,88	0,00	0,00
	7,88	0,00	0,00
9,45	9,47	+ 0,02	+ 0,21
	9,50	+ 0,05	+ 0,53
	9,44	- 0,01	- 0,10
12,60	12,55	- 0,05	- 0,39
	12,63	+ 0,03	+ 0,24
	12,58	- 0,02	- 0,16
15,75	15,63	- 0,12	- 0,76
	15,71	- 0,04	- 0,25
	15,68	- 0,09	- 0,58

Tabel I b

 $[\text{Co py}_4](\text{SCN})_2$

Co luat mg	Co găsit mg	Diferența mg	Eroarea %
2,90	2,904	+ 0,004	+ 0,20
	2,93	+ 0,03	+ 0,96
	2,93	+ 0,03	+ 0,96
5,80	5,78	- 0,02	- 0,34
	5,83	+ 0,03	+ 0,52
	5,76	- 0,04	- 0,69
7,25	7,26	+ 0,01	+ 0,14
	7,23	- 0,02	- 0,28
	7,21	- 0,04	- 0,55
8,70	8,62	- 0,08	- 0,92
	8,67	- 0,03	- 0,34
	8,62	- 0,08	- 0,92
11,60	11,52	- 0,08	- 0,69
	11,52	- 0,08	- 0,69
	11,72	+ 0,12	+ 1,03
14,50	14,52	+ 0,02	+ 0,14
	14,57	+ 0,07	+ 0,48
	14,52	+ 0,02	+ 0,14
21,75	21,78	+ 0,03	+ 0,14
	21,81	+ 0,06	+ 0,29
	21,83	+ 0,08	+ 0,39

Tabel II a

 $[\text{Ni}(\text{o-fen})_2](\text{SCN})_2$

Ni luat mg	Ni găsit mg	Diferența mg	Eroarea %
3,15	3,11	-0,04	-1,27
	3,18	+0,03	+0,95
	3,18	+0,03	+0,95
4,73	4,76	+0,03	+0,65
	4,66	-0,07	-1,48
	4,76	+0,03	+0,65
6,30	6,36	+0,06	+0,95
	6,21	-0,09	-1,43
	6,30	0,00	0,00
7,88	7,85	+0,03	-0,38
	7,95	+0,07	+0,88
	7,95	+0,07	+0,88
9,45	9,49	+0,04	+0,42
	9,54	+0,09	+0,95
	9,54	+0,09	+0,95
12,60	12,65	+0,05	+0,39
	12,55	-0,05	-0,39
	12,53	-0,07	-0,55
15,75	15,78	+0,03	+0,19
	15,74	-0,01	-0,06
	15,68	-0,07	-0,44

Tabel II b

 $[\text{Co}(\text{o-fen})_2](\text{SCN})_2$

Co luat mg	Co zăsit mg	Diferența mg	Eroarea %
2,90	2,89	-0,01	-0,34
	2,92	+0,02	+0,69
	2,92	+0,02	+0,69
5,80	5,81	+0,01	+0,17
	5,79	-0,01	-0,17
	5,76	-0,04	-0,69
7,25	7,23	-0,02	-0,28
	7,28	+0,03	+0,41
	7,21	-0,04	-0,55
8,70	8,66	-0,04	-0,46
	8,70	0,00	0,00
	8,63	-0,07	-0,87
11,60	11,62	+0,02	+0,17
	11,57	-0,03	-0,26
	11,65	+0,05	+0,43
14,50	14,52	+0,02	+0,14
	14,54	+0,04	+0,28
	14,57	+0,07	+0,48
21,75	21,70	-0,05	-0,23
	21,70	-0,05	-0,23
	21,70	-0,05	-0,23

BIBLIOGRAFIE

1. G. S. Deshmukh, M. K. Joshi, Z. analyt. Chem. **142**, 275 [1954].
2. C. Liteanu, I. Rostás, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. fasc. 1, 215 [1963].
3. H. Grossmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 559 [1904].
4. G. Spacu, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, **1**, 314 [1922].
5. G. Spacu, R. Ripan, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, **1**, 325 [1922].
6. J. Bognár, Sz. Sárosi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **19**, 41 [1959].
7. M. K. Joshi, Naturwiss. **43**, 515 [1956].
8. G. S. Deshmukh, A. L. I. Roa, Z. analyt. Chem. **194**, 101 [1963].
9. G. H. Ápes, J. J. Baird, Talanta, **7**, 237 [1961].
10. G. Spacu, J. Dick, Z. analyt. Chem. **71**, 97 [1927].
11. G. Spacu, K. Kuras, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, **7**, 377 [1933-1934].
12. T. H. Pírtea, Rev. Chim. (Bucureşti), **12**, 223 [1961].
13. T. H. Pírtea, M. Dumitru, Microchim. Acta (Wien), **49**, 647 [1961].
14. G. H. Ápes, L. F. Scroggie, Analyt. Chim. Acta, **26**, 470 [1962].

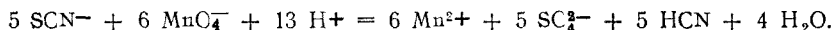
PERMANGANOMETRICESKOE ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ (II)

Новый метод косвенного перманганометрического определения никеля и кобальта после осаждения в виде $[\text{MeA}_{2-4}](\text{SCN})_2$ (A = пиридин, о-фенантролин)

(Резюме)

Описывается новый метод, основанный на перманганометрическом титровании SCN^- , в сильно кислой среде, из осадков:

$[\text{Ni py}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{Co py}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{Ni(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$, $[\text{Co(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$ по реакции:



Титрование SCN^- раствором MnO_4^- осуществляется в среде HCl 1,5-2,0 н в присутствии ICl и CCl_4 . Конечная точка выявляется двойным выражением, а обесцвечивание водного раствора — избытком KMnO_4 .

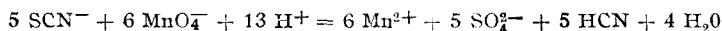
Преимущество этого метода над методом с йодатом заключается, главным образом, в этом двойном выражении в точке эквивалентности, помимо отсутствия опасности окисления SCN^- и с имеющимся в атмосфере кислородом.

LE DOSAGE PERMANGANOMÉTRIQUE DES CATIONS (II)

Méthode nouvelle pour le dosage indirect permanganométrique du nickel et du cobalt d'après un précipité tel que $[\text{MeA}_{2-4}](\text{SCN})_2$ (A = pyridine, o-ph. nanthroline)

(Résumé)

On décrit une nouvelle méthode, fondée sur le titrage permanganométrique, en milieu fortement acide, du SCN^- des précipités: $[\text{Ni py}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{Co py}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{Ni(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$, $[\text{Co(o-fen)}_2](\text{SCN})_2$, d'après la réaction:



Le titrage de SCN^- par MnO_4^- est effectué dans un milieu de HCl 1,5-2,0 en présence de ICl et CCl_4 . On saisit le point final par un double virage, la décoloration de la solution aqueuse par l'excès de KMnO_4 .

L'avantage de cette méthode sur la méthode par iodate, outre l'absence du danger supplémentaire d'oxydation de SCN^- par l'oxygène de l'atmosphère, consiste surtout dans ce double virage au point d'équivalence.

METODE RAPIDE DE ANALIZĂ (VIII)

Determinarea sulfatului din bicromat

de

C. LITEANU și N. DULĂMIȚĂ

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică republicană de chimie, Iași, 28-31 mai 1964

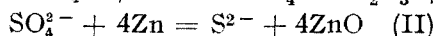
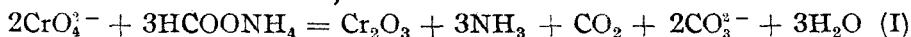
Una dintre metodele folosite curent pentru determinarea sulfatilor, este metoda gravimetrică, prin cîntărire sub formă de sulfat de bariu. Metodele volumetrice de determinare a sulfatilor deși necesită timp puțin, au întrebuițare limitată, îndeosebi la determinarea cantităților mici de sulfat.

O serie de metode rapide sînt bazate pe reducerea la sulfură a sulfatilor conținuți în probă, urmată de dozarea iodometrică a sulfurii. Reducerea sulfatului se poate efectua cu acid iodhidric în prezență de acid fosforic la 80°C [1], cu acid iodhidric, acid formic și fosfor roșu sau hipofosfit de potasiu [2, 3], cu acid iodhidric și acid hipofosforos [4, 5, 6], cu clorură stanosă și acid fosforic [7, 8, 9] și cu litiu, calciu, crom, zinc etc. [10, 11, 12].

Pentru determinarea sulfatului în amestec cu bicromat sînt descrise puține metode. H. Wolf, W. Petzold [13] au propus separarea prealabilă a cromatului de sulfat prin precipitarea anhidridei cromice cu acid percloric concentrat, urmată de dozarea sulfatului ca sulfat de bariu. De asemenea, A. Iguchi [14] cu ajutorul unui anionit puternic bazic a reținut ambii anioni, după care i-a eluat diferențial cu o soluție de NaCl.

Într-o altă metodă [15] sulfatul se determină prin diferență, după ce în prealabil pe o probă s-a determinat suma sulfat + cromat cu o sare de plumb în exces, care se retitreează cu ferocianură, iar pe o altă probă se determină iodometric cromatul. În cele ce urmează se descrie o nouă metodă de determinare a sulfatului în prezență de cromat. Metoda se bazează pe reducerea prealabilă în stare solidă a cromatului cu formiat de amoniu, urmată de reducerea sulfatului cu vapori de zinc.

Au loc următoarele reacții :



Reactivi necesari.

1. Acid clorhidric 1 : 1
2. Formiat de amoniu liber de sulf
3. Zinc metalic
4. Amestec Eschka (2 p. MgO + 1 p. Na₂CO₃)
5. Sursă pentru bioxid de carbon (marmură liberă de sulf sau CO₂ din bombă)
6. Soluție de complexon III 0,05 m
7. Soluție de acetat de zinc 0,05 m
8. Soluție de acetat de cupru 0,05 m
9. Acid acetic 25%
10. Soluție tampon de ClNH₄ + NH₃ (70 g ClNH₄ + 570 ml soluție de NH₃ cu d = 0,90 și se aduc cu apă la 1 litru).
11. Soluție de NaOH 0,1 m
12. Erio T (1 p indicator + 500 p NaCl sau NaNO₃)
13. Murexid (1 p indicator + 200 p NaCl)

Modul de lucru.

Proba de analizat se introduce într-un creuzet de porțelan cu capac bine ajustat. În probă, pentru fiecare 3–5 mg sulf se adaugă 0,5–0,8 g zinc metalic, 0,5 g amestec Eschka și formiat de amoniu în proporție de 3 părți formiat pentru o parte bicromat.

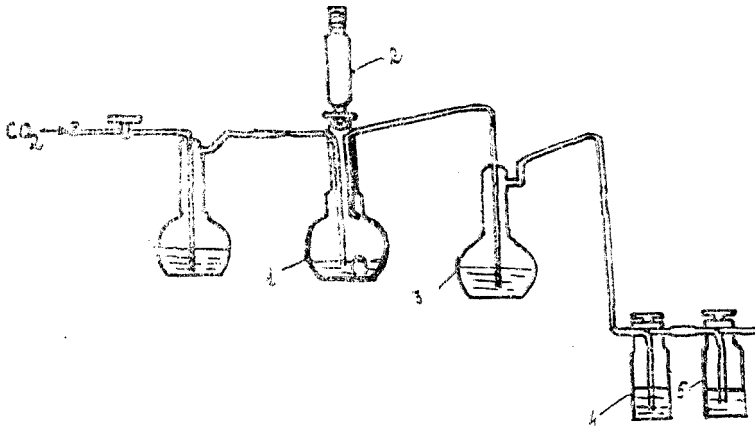


Fig. 1.

La suprafață proba se acoperă cu un strat de amestec Eschka apoi se încălzește timp de 20–25 minute la flacăra unui bec de gaz sau în cuptor electric la 920–950 °C, pînă la completa încetare a degajării vaporilor de zinc. După răcire, creuzetul se introduce într-un aparat de distilat de forma celui din fig. 1. Prin instalație se trece la început 5–10

minute un curent de CO_2 . Sulfura obținută este descompusă cu HCl 1 : 1 care se scurge în picături din pîlnia 2. Hidrogenul sulfurat degajat este antrenat de CO_2 și reținut în flacoanele 4 și 5 care conțin soluția de reținere (vezi punctul a și b).

Se amestecă conținutul flacoanelor și excesul de reactiv se determină complexometric [16]. Bioxidul de carbon trecut prin instalație trebuie să fie liber de oxigen și hidrogen sulfurat. În flaconul 3 se găsește 100 ml apă distilată pentru a reține vaporii de HCl . În prealabil, apa se fierbe și se răcește în curent de CO_2 pentru a îndepărta oxigenul dizolvat.

Pentru reținerea hidrogenului sulfurat se pot aplica două variante :

a) În flacoanele 4 și 5 se introduce o soluție titrată de acetat de zinc 0,05 m. Volumul de soluție este în funcție de conținutul în sulf al probei, fiind necesar un exces de soluție. Se alcalinizează cu o soluție tampon și câteva picături de NaOH 0,1 m pînă la $\text{pH} = 9$. Excesul de reactiv se retitrează cu o soluție de complexon III 0,05 m în prezență de erio T, pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru.

b) În flacoanele 4 și 5 se introduce o soluție titrată de acetat de cupru 0,05 m, care se acidulează apoi cu 3—5 ml acid acetic 25%. Volumul de soluție este în funcție de conținutul în sulf al probei. După reținerea hidrogenului sulfurat se aduce la $\text{pH} = 7$ cu soluție de NaOH 0,1 m, după care se adaugă 2 ml soluție tampon, retitrîndu-se excesul cu complexon III 0,05 m în prezență de murexid pînă la trecerea culorii de la galben-verzui la violet.

În tabelul 1 sînt trecute unele rezultate obținute pe un amestec de sulfat de potasiu și bicromat de potasiu (1 : 10) folosind soluție de Zn^{2+} pentru captarea hidrogenului sulfurat, iar în tabelul 2 sînt trecute unele rezultate obținute pe același amestec, folosind soluție de Cu^{2+} pentru captarea hidrogenului sulfurat.

Tabel 1

Nr. crt.	Sulfat luat mg		Soluție Zn^{2+} 0,05m ml	Soluție compl. III 0,05 m ml	SO_3 găsit mg	Diferența de SO_3 mg	Eroarea %
	K_2SO_4	SO_3					
1	209,00	95,90	25,50	1,40	95,54	-0,36	-0,37
2	206,80	94,92	39,20	15,21	95,27	+0,35	+0,37
3	208,20	95,56	37,21	13,36	94,77	-0,79	-0,82
4	462,00	212,06	73,94	16,68	212,61	+0,55	+0,21
5	227,40	104,36	41,08	12,40	105,95	+1,58	+1,51
6	202,00	92,72	36,21	12,90	92,72	0,00	0,00
7	369,60	169,60	53,37	10,53	170,15	+0,55	+0,32
8	181,40	73,26	37,76	16,74	73,46	+0,20	+0,28
9	220,80	101,34	40,88	15,46	101,11	-0,23	-0,23
10	203,60	93,45	30,84	7,50	94,10	-0,75	0,74
11	316,00	145,04	50,35	15,54	146,19	+1,15	+0,79
12	171,20	78,58	30,21	10,23	79,37	+0,79	+1,01

Tabel 2

Nr. crt.	Sulfat luat în mg		Soluție Cu^{2+} 0,05 m ml	Soluție compl. III 0,05 m ml	SO_3 găsit mg	Diferența in mg	Eroarea %
	K_2SO_4	SO_3					
1	227,20	104,28	37,68	13,10	104,36	+0,08	+0,07
2	202,20	92,81	34,66	12,58	93,74	+0,93	+1,00
3	199,40	91,52	42,39	20,96	91,01	-0,51	-0,56
4	204,40	93,81	40,08	16,45	94,52	+0,71	+0,76
5	224,00	102,81	37,68	13,62	102,18	-0,63	-1,03

Concluzii.

Se propune o metodă de determinare a sulfatului din bicromat prin reducere cu vapori de zinc în prezență de formiat de amoniu și amestec Eschka, urmată de determinarea complexometrică a hidrogenului sulfurat.

Metoda prezintă avantajul că dozează sulfatul din bicromat fără separare, direct, rapid și economic, nedepășind 80-90 minute, putându-se aplica la determinări fazice.

Formiatul de amoniu reduce cromatul cu mult înaintea reducerii sulfatului.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Auger, M. Gabilon, *Compt. rend.* **152**, 441 [1911].
2. S. Lorant Hoppe, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **185**, 245 [1949].
3. H. Roth, *Microchem. Acta*, **36/37**, 379 [1959].
4. L. Perkovitz, F. Shirle, *Analyt. Chem.*, **23**, 1709 [1951].
5. O. Horax, *Z. analyt. Chem.*, **139**, 196 [1953].
6. E. Archier, *Analyst*, **81**, 181, 960 [1956].
7. E. Ranche-Madsen, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 7, 773 [1949].
8. I. I. Volkov, E. A. Ostroumov, *Zhur. analit. Khim.*, **6**, 686, [1953].
9. T. Kiba, I. Akadza, N. Sugishita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 972 [1957].
10. M. S. Kurceatov, *Zavodskaya. Lab.* **11**, 1294 [1957].
11. A. T. Cerny, K. V. Podojnikov, *Z. analyt. Chem.*, **139**, 298 [1953].
12. W. Radmacher, P. Monhrauer, *Z. analyt. Chem.*, **141**, 419 [1954].
13. H. Wolf, W. Petzold, *Z. analyt. Chem.*, **141**, 429, [1954].
14. A. Iguchi, *Chem. Zentr.* **1963**, 5378.
15. Z. Gregorowicz, J. Stoch, *Chem. Analit. (Warszawa)* **6**, 457 [1951].
16. H. Flaschka, *Mikrochemie*, **39**, 38 [1952].

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА(VIII)

Определение сульфата из бихромата

(Резюме)

Метод основан на восстановлении сульфата до сульфида цинковыми парами, в присутствии смеси Эшка, при 920—950°C, после предварительного восстановления бихромата формиадом аммония.

Полученный сульфид разлагается кислотой, затем образовавшийся сернистый водород определяется комплексометрически, после предварительного задержания в титрованном растворе ацетата цинка или меди.

Отношение определения сульфат-бихромат было 1:10.

Длительность анализа — 80—90 минут, а точность анализа повышена.

MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE (VIII)

Détermination du sulfate contenu dans le bichromate

(R é s u m é)

La méthode est basée sur la réduction du sulfate au sulfure par des vapeurs de zinc, en présence du mélange Eschka, à 920—950°C, après réduction préalable du bichromate par du formiate d'ammonium.

Le sulfure résultant est décomposé à l'acide, puis l'hydrogène sulfuré qui en résulte est dosé par complexométrie, après retenue préalable dans une solution titrée d'acétate de zinc ou de cuivre.

Le rapport de détermination sulfate-bichromate a été de 1:10.

La durée d'une analyse est de 80—90 minutes et la précision de l'analyse est élevée.

DOZĂRI COMPLEXOMETRICE ÎN PREZENȚA GALEINEI DREPT INDICATOR

de

L. KÉKEDY și Gertruda BALOGH

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj, 13-14 iunie 1964.

În lucrările noastre anterioare am arătat că galeina (4,5-dioxi fluoresceina, Mordant Violet 25, C.I. 45445) are proprietăți de indicator metalocromic și am elaborat dozarea complexometrică a bismutului și a plumbului [1], respectiv a toriului [2] în prezența acestui indicator. Aceste dozări se efectuează la un $\text{pH} = 2,3$ (Bi, Th), respectiv de $\text{pH} = 6$ (Pb). Cu ionii metalici indicatorul formează un complex în general de culoare albastră-violacee, iar culoarea indicatorului liber variază cu pH -ul mediului, colorantul avînd și proprietăți de indicator acido-bazic. În mediu puternic acid soluția de galeină are culoare galbenă, iar cu creșterea pH -ului culoarea trece treptat în albastru-violaceu. În mediu puternic alcalin colorația este foarte intensă și nu diferă de culoarea galeinaților respectivi. Virajul indicatorului depinde deci în mare măsură de pH -ul mediului și este cu atît mai ușor de observat cu cît soluția este mai acidă. În mediu puternic alcalin aproape că nu există diferență între culoarea galeinatului liber și a celui angajat în complex cu metalele. Titrările trebuiesc efectuate deci la un pH cît mai mic, limita fiind determinată de stabilitatea complexonatului metalic respectiv. Aceste pH -uri minime au fost calculate de Reilly și Schmid [3] pornind de la premisa că valoarea constantei aparente de stabilitate a complexonatului metalic trebuie să fie cel puțin 10^{10} pentru ca titrarea să se poată efectua în soluție 0,01 molară a ionului metalic.

Confruntînd rezultatele acestui calcul cu faptul că galeina poate furniza un viraj net pînă maximum $\text{pH} = 8$, se poate constata că ea se poate utiliza ca indicator metalocromic la dozarea majorității ionilor exceptînd ionii alcalino-teroși și magneziul.

În lucrarea de față prezentăm rezultatele obținute la titrarea complexometrică a următorilor ioni: VO^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} .

Modul de lucru. Galeina a fost sintetizată de noi [4] și drept indicator s-a folosit o soluție alcoolică saturată ($\sim 1\%$). Titrările au fost

efectuate cu o soluție de complexon III 0,02 m standardizat față de acetat de zinc (erio T).

Dozarea vanadiului. Vanadiul (IV) formează între pH = 2–10 un complex albastru foarte stabil cu complexonul III.

Soluției neutre care conține 1–20 mg vanadiu (V) (în 50 ml) i se adaugă din acid azotic 10⁻³n un volum egal cu volumul soluției pentru realizarea unui pH ~ 3,5. Se adaugă apoi acid ascorbic pînă cînd colorația devine perfect clar albastră (reducerea V(V) la V(IV)). După terminarea reducerii se adaugă 2–3 picături de indicator și se titrează soluția pînă la virarea culorii de la violaceu la slab roz. Rezultatele dozărilor efectuate sînt date în tabelul 1.

Tabel 1

Dozarea vanadiului

V mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	Δ %
1,08	1,08	±0,00	±0,00
3,23	3,22	-0,01	-0,30
4,31	4,31	±0,00	±0,00
5,39	5,39	±0,00	±0,00
6,46	6,45	-0,01	-0,15
10,78	10,75	-0,03	-0,27
15,09	15,06	-0,03	-0,20

Dozarea aluminiului. Viteza reacției de formare a complexonatului de aluminiu este foarte mică, de aceea aluminiul nu se poate titra direct la temperatura obișnuită. Dozarea aluminiului se poate efectua fie la o temperatură mai ridicată, fie prin titrare indirectă. În același interval de pH în care aluminiul formează cu complexon III un complex stabil, el poate precipita și sub formă de hidroxid de aluminiu. Pentru a evita aceasta, este nevoie de prezența unor complexanți auxiliari care mențin aluminiul în soluție, folosind de exemplu acidul sulfosalicilic. (pH ~ 7). Stabilitatea complexonatului de aluminiu se mărește în mediu alcoolic, în care se poate titra direct în prezența galeinei.

Soluției care conține 1–25 mg Al (în 50 ml) i se adaugă 10 ml acid sulfosalicilic 10%, soluția acidă se neutralizează în prezența galeinei (o picătură din soluția alcoolică 1%) cu hexametilentetramină pînă ce culoarea soluției devine violacee. Se adaugă apoi alcool etilic 96° în volum egal cu jumătate din volumul soluției, se încălzește soluția pînă la fierbere și se titrează la cald cu complexon III pînă la virarea culorii de la violaceu la roșu.

Rezultatele unor dozări sînt totalizate în tabelul 2.

Dozarea cobaltului și a nichelului. La titrarea cobaltului și nichelului virajul este mult mai net cu galeină decît cu murexid.

Soluției care conține 0,5–30 mg nichel sau 0,5–20 mg cobalt (în 50 de ml) căreia i s-a adăugat 2–3 picături de soluție de indicator, i se adaugă

Tabel 2

Dozarea aluminiului

Al mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	Δ %
2,16	2,15	-0,01	-0,45
3,23	3,21	-0,02	-0,61
4,32	4,32	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
5,39	5,36	-0,03	-0,55
6,47	6,50	+0,03	+0,46
7,55	7,52	-0,03	-0,40
8,09	8,07	-0,02	-0,25
8,63	8,65	+0,02	+0,23
9,61	9,65	+0,04	+0,41
15,66	15,68	+0,02	+0,13
20,88	20,90	+0,03	+0,14

hexametilentetramină pînă la atingerea unui pH aproximativ $\text{pH}=6,8-7$, adică pînă ce culoarea devine violacee. Se titrează pînă la trecerea culorii de la violaceu la roșu.

Limita superioară de dozare este 30 mg nichel, sau 20 mg cobalt din cauza culorii proprii a complexonaților acestor ioni.

Rezultatele titrărilor sînt redată în tabelele nr. 3 și 4.

Tabel 3

Dozarea nichelului

Ni mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	Δ %
0,89	0,90	+0,01	+1,00
1,77	1,78	+0,01	+0,50
2,65	2,65	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
3,54	3,54	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
4,43	4,43	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
8,86	8,85	-0,01	-0,10
13,29	13,31	+0,02	+0,15
17,72	17,74	+0,02	+0,10
22,15	22,17	+0,02	+0,09
26,58	26,62	+0,04	+0,15
44,30	44,31	+0,01	+0,02

Tabel 4

Dozarea cobaltului

Co mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	Δ %
1,22	1,22	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
2,45	2,44	-0,01	-0,40
2,67	2,67	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
4,89	4,90	+0,01	+0,20
6,13	6,12	-0,01	-0,16
7,35	7,35	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
7,58	7,57	-0,01	-0,12
9,80	9,80	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
11,03	11,03	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
12,26	12,26	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
18,39	18,38	-0,01	-0,04

Dozarea zincului și a cadmiului. Dozarea zincului și a cadmiului se poate efectua și în prezența galeinei în jurul pH-ului 7 cu rezultate bune. Soluției analizate care conține 1-50 mg zinc respectiv 1-50 mg cadmiu (în 50 ml), i se adaugă 2-3 picături de indicator, apoi hexametilentetramină pînă la atingerea unui pH aproximativ 7 (culoare violacee). Se titrează cu complexon III pînă ce soluția virează de la violaceu la roșu.

Rezultatele titrărilor sînt redată în tabelele 5 și 6.

Tabel 5

Dozarea zincului			
Zn mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	$\Delta\%$
1,35	1,35	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
2,71	2,71	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
4,07	4,07	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
5,43	5,43	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
6,79	6,79	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
8,14	8,14	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
9,50	9,50	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
10,86	10,86	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
15,58	13,58	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
20,37	20,38	+0,01	+0,04
27,16	27,15	-0,01	-0,03
33,94	33,95	+0,01	+0,03

Tabel 6

Dozarea cadmiului			
Cd mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	$\Delta\%$
3,63	3,65	+0,02	+0,61
7,27	7,29	+0,02	+0,30
10,89	10,89	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
14,54	14,60	+0,06	+0,40
18,18	18,15	-0,03	-0,16
22,98	23,01	+0,03	+0,13
45,96	46,00	+0,01	+0,09
57,45	57,43	-0,02	-0,03
68,94	68,84	-0,10	-0,14
34,46	34,46	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$

Dozarea manganului. Manganul se poate doza între pH = 6 – 11 în prezența unui reducător care împiedică oxidarea Mn(II) la Mn(III).

Soluției slab acidulate care conține 2–25 mg mangan (în 50 ml) i se adaugă câteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină sau aproximativ 0,1 g acid ascorbic și câteva centigrame de acid tartric pentru a evita precipitarea manganului. Se adaugă apoi 10 ml soluție tampon de hidroxid de amoniu și clorură de amoniu de pH aproximativ 8 și se titrează cu complexon III pînă ce indicatorul virează de la violaceu la roșu.

Rezultatele sînt redată în tabelul 7.

Tabel 7

Dozarea manganului			
Mn mg		Eroarea	
luat	găsit	Δ mg	$\Delta\%$
6,35	6,38	+0,03	+0,50
8,47	8,50	+0,03	+0,30
10,59	10,61	+0,02	+0,20
12,70	12,70	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
16,94	16,90	-0,04	-0,25
21,18	21,17	-0,01	-0,01
25,42	25,46	+0,04	+0,15

Concluzii. Confruntînd metodele noastre cu cele existente, considerăm că galeina este superioară la titrarea următorilor ioni, virajul fiind mai net: VO²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, Th⁴⁺, Pb²⁺. În prezența galeinei aluminiul și vanadiul se pot titra direct.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kékedy, G. Balogh, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. fasc. 1, 109 [1962].
2. L. Kékedy, G. Balogh, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. fasc. 1, 205 [1963].
3. C. N. Reilly, R. W. Schmid, Analyt. Chem. **30**, 947 [1958].
4. Bayer A. Ber. dtsh. chem. Ges., **4**, 457 [1871].

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛЕИНА КАК ИНДИКАТОРА

(Резюме)

В предыдущих работах авторы показали свойства металлохромического индикатора галейна (4,5-диоксифлуоресцеин, фиолетовый мордант 25, С. I. 45445) и опубликовали комплексометрическое определение висмута и свинца [1], соответственно тория [2] в присутствии этого индикатора. Краситель имеет и свойства кислотно-щелочного индикатора и в щелочной среде имеет темный сине-фиолетовый цвет. Поэтому его использование в комплексометрии ограничено до максимального рН близ 8.

До этого рН в 0,01 М растворе в принципе можно титровать все катионы за исключением земельнощелочных ионов и магния [3]. В настоящей работе приводятся методы комплексометрического определения в присутствии галейна следующих ионов: VO^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} . Галейн был синтезирован нами [4] и был использован в насыщенном спиртовом растворе (приблиз 1%). Титрующим раствором был 0,02 М раствор ЕДТА.

Ванадий (1—20 мг V(V) в 50 мл): рН ~3,5 (HNO_3), в присутствии аскорбиновой кислоты (V → IV) 2—3 капли индикатора. Вираз от фиолетового до бледно-розового цвета (таблица № 1). *Алюминий* (1—25 мг алюминия в 50 мл), прямое определение: раствор для определения + 10 мл 10 %-ной сульфосалициловой кислоты + 1—2 капли индикатора + гексаметиленetetрамин до фиолетового цвета раствора. Прибавляется 96°-ный этиловый спирт (половина объёма раствора для титрования), нагревается до кипения и титруется. Вираз от фиолетового до красного цвета (таблица № 2); *Кобальт* (0,5—20 мг в 50 мл); *никель* (0,5—30 мг в 50 мл), *цинк* (1—50 мг в 50 мл), *кадмий* (1—50 мг в 50 мл): титруется в присутствии гексаметилентетрамина при рН близ 7. Вираз от фиолетового до красного цвета (таблицы 3—6). *Марганец* (2—25 мг в 50 мл): раствор для титрования + гидроксилламин или аскорбиновая кислота + винная кислота и аммиачный буфер, рН ~8. Вираз от фиолетового до красного цвета (таблица № 7).

По сравнению с имеющимися методами галейн представляет преимущества при титровании следующих ионов, причём вираз более чётко: Ni^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+} , Al^{3+} (прямое титрование) Bi^{3+} , Th^{4+} и Pb^{2+} .

COMPLEXOMETRIC TITRATIONS USING GALLEINE AS METALLOCHROMIC INDICATOR

(Summary)

In our previous papers we suggested the use of galleine (4,5 dioxifluoresceine, Mordant Violet 25, C. I. 45445) as metallochromic indicator for complexometric titration of bismuth, lead [1] and thorium [2]. The dye has acide-base indicator properties too and in alkaline medium has a dark violet-blue colour. For this reason its use in complexometry is limited below pH = 8. Till this limit in 0,01 molar solutions all the metal ions can be determined complexometrically excepting the alkaline-earth ions and the magnesium [3]. The present paper deals with the complexometric determination of the following ions using galleine as indicator: VO^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} . The galleine was synthesized

by us according to [4] and a saturated alcoholic solution was used. The EDTA solution was 0,02 molar.

Vanadium: 1–20 mg V(V) in 50 ml; pH = 3,5 (HNO₃), in the presence of ascorbic acid (V→IV); 2–3 drops of indicator, the colour changes from violet to pink (see table 1). *Aluminium*: 1–25 mg in 50 ml, direct titration; solution +10 ml sulphosalicylic acid 10%, 1–2 drops of indicator, neutralized with urotropine till violet colour. Ethyl alcohol is then added (the half of volume of the solution) the solution is warmed till boiling and the hot solution is titrated. The colour changes from violet to red (table 2). *Cobalt* (0,5–30 mg in 50 ml), *nickel* (0,5–20 mg in 50 ml), *zinc* (1–50 mg in 50 ml), *cadmium* (1–50 mg in 50 ml) can be titrated at pH ~7 (urotropine), the colour changes from violet to pink (see tables 3–6). *Manganese*: 2–25 mg in 50 ml is titrated in the presence of hydroxylamine or ascorbic acid; tartaric acid and ammonia + ammonium chloride buffer, pH ~8. The colour changes from violet to pink (table 7).

Comparing our methods with those existing, the galleine seems to be advantageous in the titration of the following ions: VO²⁺, Al³⁺ (direct titration), Ni²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, Th⁴⁺ and Pb²⁺. In each case it shows a distinct colour change.

DETERMINAREA BROMATOMETRICĂ A ACIDULUI ASCORBIC

de

Acad. RALUCA RIPAN și G. TĂUTU

I. *Generalități asupra metodelor de dozare ale acidului ascorbic.* Acidul ascorbic, pe lângă utilizarea lui în medicină, este larg folosit în analiza chimică fiind un reducător destul de puternic. Datorită rolului mare pe care acidul ascorbic îl joacă în organismul animal și vegetal, datorită importanței pe care o are în analiza chimică, studiul metodicii lui de analiză preocupă un număr mare de cercetători.

Un mare număr de lucrări se ocupă cu determinarea acidului ascorbic în organismul animal și vegetal, precum și în preparatele farmaceutice. După unii autori metodele chimice care au la bază reacții redox, nu sînt potrivite pentru determinarea acidului ascorbic din aceste produse, deoarece ele nu sînt specifice.

Dintre principalele metode chimice de determinare a acidului ascorbic amintim: metoda cu 2—6-diclorfenol-indofenol [1] și metoda cu iod [2—6,] [27]. Aceste metode au dezavantajul că soluțiile lor nu sînt stabile un timp mai îndelungat.

Metoda cu iod a fost înlocuită prin metoda cu iodat [5—12], știut fiind faptul că soluția de iodat este stabilă un timp mai îndelungat. Această metodă dă rezultate mai mici [10] iar în cazul utilizării amidonului ca indicator, viteza reacției la punctul de echivalență descrește [10 a]. De aceea unii autori [9] propun ca soluția de iodat-iodură să fie titrată cu acid ascorbic pînă la dispariția culorii galbene a iodului, fără a adăuga amidon, sau titrarea acidului ascorbic cu iodat [12] pînă la apariția culorii galbene a iodului.

Metoda cu permanganat [13] este potrivită pentru determinarea acidului ascorbic, dar soluția de permanganat este mai puțin stabilă decît cea de iodat, mai ales în soluții diluate.

Determinarea acidului ascorbic cu clorură ferică [14—19] este mai puțin precisă deoarece reacția este lentă în apropierea punctului de echivalență. Prin încălzirea soluției se mărește viteza reacției, dar pericolul de descompunere a acidului ascorbic crește. Tot cu clorură ferică a fost determinat acidul ascorbic [19, 20] prin determinarea excesului de Fe(III) spectrofotometric și colorimetric, iar într-o altă variantă Fe(II) rezultat

în urma reacției de reducere determinat [21, 22] colorimetric cu $\alpha\alpha'$ -dipiridil.

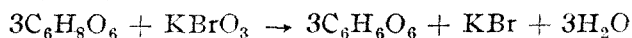
Hexacianoferatul de potasiu este propus pentru determinarea acidului ascorbic [23—26]. Se obțin rezultate bune, dar soluția nu este suficient de stabilă.

Deasemenea a fost propusă metoda cerimetrică [28, 29] de determinare a acidului ascorbic, iar o altă metodă [27, 30] utilizează cloramina T.

Alte metode se bazează pe reacția acidului ascorbic cu izo și heteropoliacizii [31—37] cu albastru de metilen [38], cu thionina [39], cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{—COO})_4$ [40, 41], cu acid 3—4—dinitrobenzoic [42], cu 1,2-naftochinona-4-sulfonică [43], cu brom-succinimida [44], cu acidul selenios [45], cu Ti (IV) [46], cu ICI [47].

II. *Determinarea bromatometrică a acidului ascorbic.* Un număr destul de mare de lucrări se ocupă cu determinarea acidului ascorbic cu bromat. Determinarea se poate face în soluție clorhidrică în prezența bromurii de potasiu, utilizând p-etoxicrisoidină ca indicator [48—50], sau iodură de potasiu și amidon [51].

Reacția care stă la baza metodei este oxidarea acidului ascorbic la acid dehidroascorbic, fie de bromul rezultat din reacția KBr cu KBrO_3 , fie de bromatul de potasiu.



Tot cu bromat se poate determina acidul ascorbic amperometric [52] sau utilizând metoda dead-stop [53]. Un studiu ce cuprinde determinarea bromatometrică a mai multor medicamente [54] arată posibilitatea determinării acidului ascorbic în soluție tampon acid acetic-acetat.

Obiectul prezentei lucrări este studiul posibilității determinării acidului ascorbic cu bromat de potasiu sau cu bromat de potasiu în prezența bromurii de potasiu, utilizând acidul fosfo-12-molibdenic ca indicator redox.

Albastrul de molibden a fost utilizat ca indicator în determinarea sărurilor de hidrazină [55, 56]. (la fiecare probă i s-a adăugat 0,3 g Na_2MoO_4 și 10 ml H_3PO_4 25%).

Sub acțiunea acidului ascorbic acidul fosfo-12-molibdenic se reduce, rezultând compuși de culoare albastră. Compușii albaştri rezultați în urma reducerii heterocomplexului fosfo-12-molibdenic [57] au doi din Mo (VI) substituiți cu Mo (V). Alți autori [58] arată că în prima fază rezultă un compus în care doi Mo (VI) sînt substituiți cu Mo (V) (după 30 de minute) iar după un timp mai îndelungat se formează un compus cu patru Mo(VI) substituiți cu Mo(V).

La punctul de echivalență, sub acțiunea bromului rezultat în urma reacției bromatului cu bromură, Mo(V) este oxidat la Mo(VI), culoarea trecînd de la albastru la incolor sau slab galben.

Este de observat că acidul fosfo-12-molibdenic este un indicator redox fără consum de reactiv care se pretează la determinările cele mai precise.

Observarea vizuală a punctului de echivalență în cazul indicatorilor redox fără consum de reactiv, este posibilă numai atunci când soluția cu care titrăm este suficient de concentrată pentru ca la adaosul ultimei picături schimbarea de culoare să fie observabilă. În cazul când se titrează cu soluții mai diluate, sesizarea virajului se face spectrofotometric sau printr-un alt mijloc instrumental.

Determinarea acidului ascorbic cu bromat în prezența acidului fosfo-12-molibdenic se face cu multă precizie, reacțiile decurgînd cu viteză mare și observarea virajului se face ușor.

Partea experimentală.

Reactivi.

— Soluția n/10 acid ascorbic obținută prin dizolvarea cantității cîntărite de acid ascorbic în apă bidistilată. Titrul verificat prin metoda iodometrică. [9].

— Soluție n/10 KBrO_3 . Titrul stabilit prin cîntărire și verificat iodometric.

— Soluție de KBr ce conține 100 g/l.

— Indicatorul se prepară din 1 g fosfo-12-molibdat de amoniu $/(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$ ce se dizolvă în hidroxid de sodiu și se fierbe pentru îndepărtarea amoniacului. După răcire se acidulează cu acid clorhidric astfel că după diluare la 100 ml pH-ul soluției să fie 1–2. Controlul pH-ului se face cu ajutorul unui pH-metru sau cu ajutorul hîrtiei indicatoare de pH.

Aciditatea soluției indicatorului are o mare influență asupra intensității culorii; intensitatea maximă se obține când pH soluției este 1–2

— Acid clorhidric conc. ($d = 1,19$)

— Acid clorhidric 2,5 n.

Modul de lucru.

a) Titrarea acidului ascorbic cu bromat de potasiu.

La 10–25 ml soluție 0,1 n acid ascorbic se adaugă 0,5 ml indicator, se diluează la 50 ml. Apoi se acidulează cu acid clorhidric conc. astfel ca concentrația în acid clorhidric să fie între 1–2 n. (se adaugă 5–8 ml HCl conc.). Acidularea se poate face și cu acid clorhidric mai diluat. În cazul utilizării unui acid clorhidric 2,5 n se adaugă la soluția de acid ascorbic n/10 un volum dublu de soluție de acid clorhidric 2,5 n.

Se titrează cu soluție 0,1 n bromat de potasiu pînă la trecerea culorii de la albastru la incolor sau slab galben.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 1.

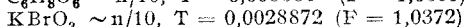
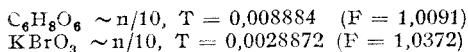
Pentru titrare au fost luate probe de 10,20,25 ml acid ascorbic \sim n/10.

b) Titrarea acidului ascorbic cu bromat de potasiu în prezența bromurii de potasiu.

Titrarea se face în aceleași condiții de aciditate ca și titrarea cu bromat. La fiecare probă a fost adăugat 5 ml soluție de bromură de potasiu (echi-

Tabel 1

Titrare acidului ascorbic cu bromat de potasiu



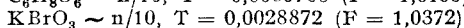
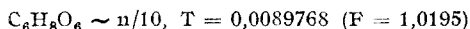
Nr. crt.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ n/10 luat a) ml	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ n/10 găsit b) ml	Diferența a - b ml	Eroarea %
1	10,09	10,11	+ 0,02	+ 0,2
2	10,09	10,11	+ 0,02	+ 0,2
3	20,18	20,17	- 0,01	- 0,05
4	20,18	20,17	- 0,01	- 0,05
5	20,18	20,22	+ 0,04	+ 0,2
6	20,18	20,17	- 0,01	- 0,05
7	20,18	20,22	+ 0,04	+ 0,2
8	20,18	20,17	- 0,01	- 0,05
9	25,23	25,25	+ 0,02	+ 0,08
10	25,23	25,26	+ 0,03	+ 0,12

valând cu 0,5 g KBr). În acest caz agentul oxidant este bromul ce rezultă din reacția bromatului cu bromura.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabel 2

Titrare acidului ascorbic cu bromat de potasiu în prezența bromurii de potasiu



Nr. crt.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ n/10 luat a) ml	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ n/10 găsit b) ml	Diferența a - b ml	Eroarea %
1	10,19	10,21	+ 0,02	+ 0,2
2	10,19	10,21	+ 0,02	+ 0,2
3	20,39	20,38	- 0,01	- 0,05
4	20,39	20,43	+ 0,04	+ 0,2
5	20,39	20,33	- 0,06	- 0,3
6	20,39	20,38	- 0,01	- 0,05
7	25,49	25,51	+ 0,02	+ 0,08
8	25,49	25,52	+ 0,03	+ 0,12
9	25,49	25,51	+ 0,02	+ 0,08
10	25,49	25,52	+ 0,03	+ 0,12

Pentru titrare au fost luate probe de 10,20,25 ml soluție $\sim n/10$ acid ascorbic.

Concluzii.

Determinarea bromatometrică a acidului ascorbic în prezența acidului fosfo-12-molibdenic ca indicator redox, în soluție acidulată cu acid clorhidric a cărei concentrație este 1-2 n, este posibilă. În prezența bromurii de potasiu determinarea se face cu aceeași precizie.

— pH-ul potrivit pentru soluția indicatorului este $\text{pH}=1-2$.

— Metoda este avantajoasă deoarece soluția de bromat este stabilă un timp destul de lung, iar soluția indicatorului este stabilă de asemenea un timp nelimitat. Aceasta prezintă o mare importanță pentru analizele în serie cît și în cazul utilizării soluției acidului ascorbic în determinările diferitelor substanțe cînd titrul soluției trebuie des verificat.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Tillmans, Z. Lebensm.-Untersuch. **54**, 33 [1927]; prin Z. analyt. Chem. **73**, 431 [1928].
2. K. Shinohara, J. Pharm. Soc. Japan, **58**, 924-5 (în eng. 279-92) [1938]; prin Chem. Abstr. 2555 [1939].
3. S. R. Mohanty, K. R. K. Rao, L. V. Kannan, Analyt. Chim. Acta, **14**, 587-589 [1956].
4. W. Jedrejewski, Chem. Analit. **2**, 453-8 [1957].
5. W. Bandaruk, Amer. J. Pharm., **113**, 18-19 [1914].
6. M. Prokoshov, Soviet Plant Ind. Record, nr. 3, 147-8 [1940]; Lab. Prakt., (SSSR) **16**, 15-17 [1941].
7. N. Pimenta, O Hospital, **16**, 439-43 [1939]; prin Chem. Abstr. 1345 [1940].
8. R. Ballentine, Ind. Ing. Chem. Anal. Ed. **13**, 89 [1941].
9. L. Erdey, E. Bodor, Analyt. Chem. **24**, 418 [1952].
10. A. R. de Matlos, Anais farm. e quim. Sao Paulo, **6**, 5-10 [1953]; prin Chem. Abstr. 8319 [1953].
- 10a. G. Gopala Rao V. Nagayana, Roa, Z. analyt. Chem., **147**, 338 [1955].
11. G. S. Deshmukh M. G. Bapat, Z. analyt. Chem., **145**, 254-5 [1955].
12. L. Erdey, E. Bodor și M. Pápay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **5**, 235 [1955].
13. K. S. Murthy, C. R. Viswandum, Proc. Nat. Acad. Sci., India **10**, 217 [1944].
14. E. Pittarelli, M. Pittarelli, Biochim. Terap. sperim., Milano, **22**, 100 [1938]; prin Chem. Abstr. 5472 [1935].
15. G. Sabaleva, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., **67**, 226 [1946]; prin Chem. Abstr. 5076 [1948].
16. R. Nascimento, Rev. Soc. Brasil. Quim. **16**, 165 [1947]; prin Chem. Abstr. 7868 [1949].
17. M. A. Khomutova, Gig. i san, **13**, (10) 30 [1947].
18. L. Barcza, Acta Pharm. Hung., **26**, 152-6 [1956].
19. C. Rusu, I. Calafeteanu, Farmacia **7**, 465-472 [1959].
20. J. Tobias, E. O. Herreid, J. Dairy Sci. **42**, 428-440 [1959]; prin Z. analyt. Chem. **176**, 459 [1960].
21. E. Schulek, J. Floderer, Magyar Gyógysz. Társas. Értesít., **16**, 240 [1940].
22. M. X. Sullivan, H. C. N. Clarke, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **38**, 514-518 [1955]; prin Chem. Abstr. 5464 [1956].
23. H. Tauber, Microchim. Acta, **17**, 111 [1935]; prin Z. analyt. Chem. **103**, 69 [1937].
24. B. R. Sant, Chemist-Analyst, **47**, 65 [1958].
25. J. A. C. Pinxteren, E. Verloop, Pharm. Weekblad. **93**, 982-98 [1958]; prin Z. analyt. Chem. **169**, 203 [1959].
26. K. Hubicka, Ann. Univ. Marie Sklodowska sect. AA **10**, 35-42 [1957]; prin Z. analyt. Chem. **163**, 225 [1958].
27. L. Erdey, L. Káplár, Z. analyt. Chem. **162**, 180 [1958].
28. A. Kovách, L. Vida, Acta Pharm. Hung. **26**, 101-5 [1956].
29. G. P. Rao, A. R. V. Murthy, Z. analyt. Chem. **187**, 96 [1962].
30. H. Leonhardt, V. Moeser, Z. analyt. Chem. **122**, 3 [1941].
31. D. Fujita, O. Iwatake și T. Miyata, Biochem. Z., **277**, 296-8 [1935].
32. B. Kassel, E. Brand, J. Biol. Chem. **125**, 115-29 [1938]; prin Chem. Zentr. **2651** [1939].

33. N. Bezssonoff, M. Woloszyn, Bull. Soc. Chim. biol. **22**, 93 [1938].
34. E. E. Vonesch, A. L. Remezza, An. Farmacia bioquim (Buenos Aires) **11**, 70 [1940]; prin Chem. Abstr. 7950 [1940].
35. C. B. Naganna, P. Ramachandra, Rao Current Sci India, **13**, 250 [1949].
36. S. Camozzo, Ann. Chim. (Ital.) **41**, 188-93 [1951].
37. M. L. Tap, Biokhimiya, **21**, 553-6 [1956].
38. E. Martini, A. Bonsignore, Boll. Soc. ital. Biol. sper. **9**, 338 [1934]; prin Z. analyt. Chem. **102**, 153 [1935].
39. J. Wanka, V. Herout, Chem. listy **43**, 58 [1948].
40. J. Zyka, Chem. listy, **52**, 926-9 [1958].
41. L. Erdey, T. Leisel şi Gy. Rady, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **23**, 71-6 [1961].
42. T. Takemoto, K. Daigo, şi T. Takai, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 1025 [1955]; prin Chem. Abstr. 533 [1956].
43. M. Z. Barakat, S. K. Shehab şi M. M. El-Sadr, Analyst **80**, 828-33 [1955].
44. M. Z. Barakat, M. F. A. El-Wahab şi M. M. El-Sadr, Analyt. Chem. **27**, 536-40 [1955].
45. J. Smokowski, Farm. Polska, **11**, 132-4 [1955]; prin chem. Abstr. 16349 [1955].
46. Z. Gregorzky, Acta Polon. Pharm., **14**, 191-6 [1957].
47. B. Singh, G. P. Kashyop şi S. S. Sabota, Z. analyt. Chem. **162**, 357 [1958].
48. E. Schulek, P. Rozsa, Z. analyt. Chem. **115**, 185 [1939].
49. E. Schulek, J. Kovács, Ber. Ungar. Pharm. Ges. **16**, 334-8 [1940].
50. E. Schulek, J. Kovács şi P. Rozsa, Z. analyt. Chem. **121**, 17 [1941].
51. L. Szekeres, E. Sugár şi E. Papp, Z. analyt. Chem. **163**, 32 [1958].
52. B. R. Sant, A. Mukerji, Current Sci. India **23**, 16 [1959]; prin Chem. Abstr. 14841 [1960].
53. R. Kalvoda, J. Zyka, Chem. listy **45**, 461 [1951].
54. O. Tomicek, R. Kucera şi J. Zyka, Cesk. Farm. **1**, 244-52 [1952].
55. L. Szebelledy, V. Madis, Microchim. Acta **2**, 57-61 [1937].
56. L. Szebelledy, V. Madis, Ber. Ungar. Pharm. Ges. **13**, 368-75 [1937].
57. P. Souchay, *Some important aspect of the chemistry of iso and heteropoliamios*, pg. 79. Plenary lectures presented at the SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY. Uppsala, Sweden 1962.
58. E. Bamann, K. Schriever, A. Freytag, R. Toussaint, Liebigs Ann. Chem. **605**, 65 [1957].

БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Аскорбиновая кислота может быть определена броматометрически в солянокислых растворах с использованием в качестве редоксного индикатора фосфо-12-молибденовой кислоты.

К пробе, содержащей 10—25 мл 10^{-1} н аскорбиновой кислоты, прибавляется 0,5 мл индикатора, растворяется до 50 мл и подкисляется концентрированной соляной кислотой ($d=1,19$), таким образом, чтобы кислотность раствора была 1—2 н (прибавляется 5—8 мл HCl). Затем титруется раствором 10^{-1} н бромата калия до перехода синего цвета к бесцветному или к бледно-жёлтому.

Индикатор готовится из 1 г фосфо-12-молибдата аммония $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O]$ который растворяют в гидроксиде натрия. Раствор кипятится для удаления аммиака, затем охлаждается и подкисляется соляной кислотой, таким образом, чтобы после растворения при 100 мл рН был 1—2.

Преимущество метода заключается в том, что растворы бромата и индикатора устойчивы достаточно долгое время. Это имеет большое значение для серийных анализов, а также в случае использования раствора аскорбиновой кислоты в определениях различных веществ, когда титр раствора должен быть часто проверен.

DÉTERMINATION BROMATOMÉTRIQUE DE L'ACIDE ASCORBIQUE

(R é s u m é)

L'acide ascorbique peut être déterminé par dosage bromatométrique dans des solutions chlorhydriques utilisant comme indicateur redox l'acide phospho-12-molybdénique.

A l'essai contenant 10–25 ml d'acide ascorbique 10^{-1} n on ajoute 0,5 ml d'indicateur, on dilue à 50 ml et l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique conc. ($d = 1,19$) de façon que l'acidité de la solution soit 1–2 n (on ajoute 5–8 ml HCl). Le titrage se fait ensuite avec une solution de 10^{-1} n bromate de potassium jusqu'à ce que la couleur passe du bleu à l'incolore ou au jaune très pâle.

On prépare l'indicateur avec 1 g de phospho-12-molybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ qu'on dissout dans de l'hydroxyde de sodium. On fait bouillir la solution afin d'écartier l'ammoniaque, on refroidit ensuite et l'on acidule à l'acide chlorhydrique de façon qu'après dilution à 100 ml le pH soit de 1–2.

L'avantage de la méthode est que la solution de bromate et la solution de l'indicateur sont stables durant un temps assez long. Cela présente une grande importance pour les analyses en série, ainsi que dans le cas d'utilisation de la solution d'acide ascorbique dans les déterminations de différentes substances, lorsque le titre de la solution doit être fréquemment vérifié.

STUDIUL ASUPRA FORMĂRII ȘI STABILITĂȚII IONULUI TELURO-6 MOLIBDENIC

de

N. CALU și Acad. RALUCA RIPAN

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică republicană de chimie, Iași, 28—31 mai 1964

Sărurile corespunzătoare acidului teluro-6 molibdenic au fost studiate în ceea ce privește sinteza, proprietățile, cât și structura lor chimică, de mai mulți cercetători [1—8].

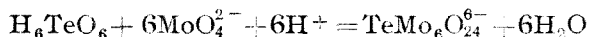
În această lucrare se examinează formarea ionului teluro-6 molibdenic în raport cu cea a ionului heptamolibdenic (hexamolibdenic), stabil la pH ~ 5, și se determină domeniul de pH în care este stabil acest compus cu telur, corespunzător heteropoliacizilor din seria șase.

Studiul a fost efectuat pe soluții de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, acidulate cu acid azotic, pe cale potențiometrică, polarografică și prin cromatografie pe hîrtie.

A. *Determinări potențiometrice.* În fig. 1 se prezintă cîteva curbe potențiometrice înregistrate la acidularea unor soluții de molibdat de sodiu și acid ortoteluric.

Pe baza acestor determinări se trag cîteva concluzii și anume :

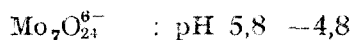
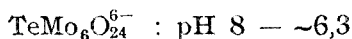
— La acidularea unei soluții ce conține acid ortoteluric și molibdat de sodiu, în raport de 1 : 6 sau un exces de molibdat de sodiu, se înregistrează un salt de pH la șase echivalenți de acid care, în acord cu determinările ulterioare, corespunde formării ionului teluro-6 molibdenic.



În cazul cînd soluția conține exces de molibdat de sodiu, față de raportul 1 : 6, apare încă un salt de pH puțin după formarea ionului heptamolibdenic, pe baza excesului de molibdat.



— Cei doi ioni se formează, aşadar, în domenii distincte de pH, care a concentrația $2 \cdot 10^{-2}M$ în MoO_3 au următoarele valori:



(Valorile pH-urilor au fost luate de pe curba potențiometrică cu exces de molibdat de sodiu.)

Sesizarea formării celor doi ioni pe curba de titrare potențiometrică, prezintă o anumită importanță. În studiile noastre efectuate în această

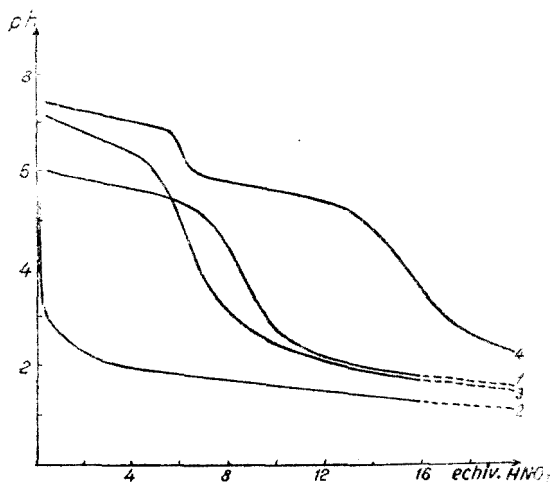


Fig. 1. Curbe potențiometrice ce arată variația pH-ului la acidularea unor soluții molibdenice și de acid ortoteluric.

Concentrația $2 \cdot 10^{-2}M$ în MoO_3 :

1. $6Na_2MoO_4$: (1-15) HNO_3

2. H_6TeO_6 : (1-15) HNO_3

3. H_6TeO_6 : $6Na_2MoO_4$: (1-15) HNO_3

Concentrația $4 \cdot 10^{-2}M$ în MoO_3 :

4. H_6TeO_6 : $12Na_2MoO_4$: (1-20) HNO_3

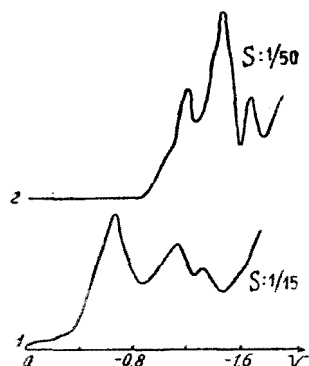


Fig. 2. Polarograme înregistrate prin metoda derivată, ce arată influența acidului ortoteluric în procesul de acidulare al unei soluții de molibdat de sodiu.

Concentrația: $2 \cdot 10^{-2}M$ în MoO_3

Caracteristicile capilarei:

$m = 4,29 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$; $t = 2,48''$

Soluție de bază: $NaNO_3 \sim M$

1. $6Na_2MoO_4$: $7HNO_3$ (pH 5,06)

2. H_6TeO_6 : $6Na_2MoO_4$: $6HNO_3$
(pH 5,48)

clasă de compuși, n-a mai fost întâlnit un asemenea fenomen. De altă parte, permite dozarea acidului ortoteluric pe cale potențiometrică.

B. *Determinări polarografice.* În fig. 2 se prezintă două polarograme din care rezultă influența acidului ortoteluric, în procesul de acidulare al unei soluții de molibdat de sodiu.

În tabelul 1 se dau caracteristicile citorva trepte de pe polarogramele din fig. 2.

Tabel 1

Caracteristicile citorva trepte de pe polarogramele din fig. 2

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)
$6\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 7\text{HNO}_3$	-0,68
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 6\text{HNO}_3$	-1,20
	-1,46

În primul caz se obține ionul heptamolibdenic (hexamolibdenic), cu polarograma sa caracteristică [9], iar în al doilea caz ionul teluro-6 molibdenic. Cel din urmă ion se reduce la potențiale mai negative, fiind mai stabil, și prezintă mai multe trepte cu potențiale de semipalier apropiate, încât ele interferează.

În fig. 3 se prezintă variația înălțimii treptelor în funcție de concentrația ionului teluro-6 molibdenic, în domeniul $1,4-4,4 \cdot 10^{-3}$ g MoO_3/ml .

Se constată o dependență lineară a curentului de difuziune, față de concentrația ionului teluro-6 molibdenic.

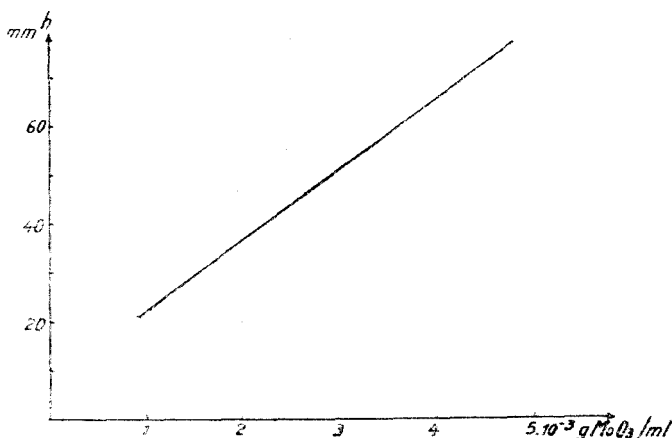


Fig. 3. Variația înălțimii treptelor (înregistrate normal), în funcție de concentrația ionului teluro-6 molibdenic.

În fig. 4 se prezintă o parte dintre polarogramele înregistrate pe soluțiile de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, în raport de 1 : 6, cărora li s-au adăugat diferiți echivalenți de acid azotic.

În tabelul 2 sînt trecute caracteristicile treptelor de pe polarogramele din fig. 4 — în cazul treptelor ce interferează se dă suma înălțimilor, iar potențialul de semipalier reprezintă o valoare medie.

Din analiza polarogramelor — a înălțimii treptelor respective — din fig. 4, se desprind următoarele :

Tabel 2

Caracteristicile treptelor de pe polarogramele din fig. 4

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4$	-1,35	20,0
$H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 3HNO_3$	-1,26	35,0
$H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 6HNO_3$	-1,22	49,5
$H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 8HNO_3$	-0,50	8,5
	-1,29	38,5
$H_3TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 12HNO_3$	-0,54	47,5
	-1,37	11,8

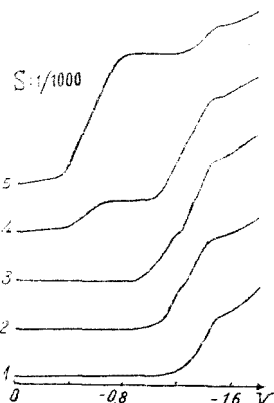


Fig. 4. Polarograme (înregistrate normal) ce redau comportarea amestecului de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, la o acidulare progresivă.

Concentrația $2 \cdot 10^{-2} M$ în MoO_3

Caracteristicile capilare:

 $m = 4,29 \text{ mg} \cdot s^{-1}$; $t = 2,48''$ Soluție de bază: $NaNO_3 \sim M$ 1. $H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4$ (pH 7,82)2. $H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 3HNO_3$
(pH 6,61)3. $H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 6HNO_3$
(pH 5,48)4. $H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 8HNO_3$
(pH 3,10)5. $H_3TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 12HNO_3$
(pH 2,11)

— La unirea soluțiilor de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, se formează parțial ionul teluro-6 molibdenic. Acest fenomen este confirmat și de faptul că cele două soluții, separate, prezintă un pH mai mic decât al soluției rezultante, în care are loc consumul de protoni.

— După adăugarea a șase echivalenți de acid azotic, se formează cantitativ ionul teluro-6 molibdenic (treapta cu $E_{1/2} \sim -1,22V$ prezentând înălțimea maximă).

— În medii mai acide, peste șase echivalenți de acid azotic, ionul teluro-6 molibdenic se descompune progresiv.

În fig. 5 se prezintă două polarograme prin care se arată natura unuia dintre produșii de descompunere ai ionului teluro-6 molibdenic, în mediu acid.

În tabelul 3 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 5.

Deoarece pe polarograma înregistrată pe soluția de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, cu pH 2,11, apare treapta caracteristică ionului dodecamolibdenic, se deduce că la descompunerea ionului teluro-6 molibdenic,

Tabel 3

Caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 5

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$6Na_2MoO_4 : 12HNO_3$	-0,52	52
$H_6TeO_6 : 6Na_2MoO_4 : 12HNO_3$	-0,54	53

în mediu acid, se formează ionul dodecamolibdenic. Stabilitatea redusă a ionului teluro-6 molibdenic, în mediu acid, $\text{pH} < 4$, este așadar corelată tendinței de trecere a formelor heptamolibdenice (hexamolibdenice) în dodecamolibdenice.

În fig. 6 se prezintă două polarograme prin care se analizează obținerea ionului teluro-6 molibdenic, în exces de molibdat de sodiu.

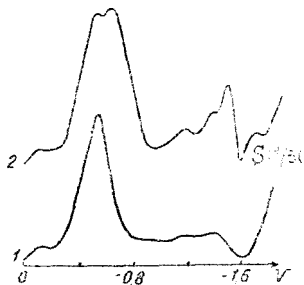


Fig. 5. Polarograme înregistrate prin metoda derivată, ce arată natura unuia dintre produsele de descompunere ai ionului teluro-6 molibdenic, în mediu acid.

Concentrația: 2.10^{-2}M în MoO_3

Caracteristicile capilarei:

$m = 4,29 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$; $t = 2,48''$

Soluție de bază: $\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$

1. $6\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 12\text{HNO}_3$
($\text{pH} 2,18$)

2. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{MoO}_4 :$
 12HNO_3 ($\text{pH} 2,11$)

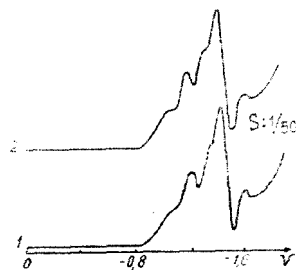


Fig. 6. Polarograme înregistrate prin metoda derivată, ce arată formarea ionului teluro-6 molibdenic, lângă un exces de molibdat de sodiu.

Caracteristicile capilarei:

$m = 4,29 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$; $t = 2,48''$

Soluție de bază: $\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$.

1. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{MoO}_4 :$

6HNO_3 ($\text{pH} 5,29$)

(Conc. 10^{-2}M în MoO_3)

2. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 12\text{Na}_2\text{MoO}_4 :$

6HNO_3 ($\text{pH} 6,30$)

(Conc. 2.10^{-2}M în MoO_3)

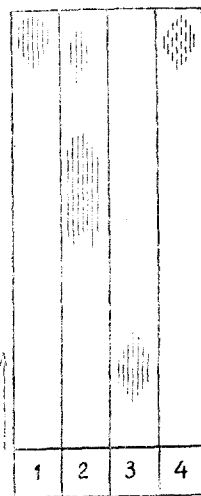
Polarogramele din fig. 6, identice, arată că la acidularea unei soluții de acid ortoteluric și molibdat de sodiu se formează ionul teluro-6 molibdenic, chiar dacă molibdatul se află în exces față de raportul 1:6 — în acord cu concluziile trase la determinările potențiometrice.

C. *Determinări cromatografice (pe hîrtie)*. În fig. 7 se prezintă cromatogramele unor soluții molibdenice și de acid ortoteluric, de unde se stabilesc valorile R_f ale unor compuși, în condițiile noastre de lucru.

Fig. 7. Cromatogramele unor soluții molibdenice și de acid ortoteluric.

Developant: $\text{KCl} \sim \text{N}$

1. Na_2MoO_4
2. $6\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 7\text{HNO}_3$
3. $6\text{Na}_2\text{MoO}_4 : 12\text{HNO}_3$
4. H_6TeO_6



În tabelul 4 sînt trecute caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 7.

Tabel 4

Caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 7

Raportul componentilor	R _f
Na ₂ MoO ₄	0,94
6Na ₂ MoO ₄ : 7HNO ₃	0,64
	0,94 (urme)
6Na ₂ MoO ₄ : 12HNO ₃	0,19
H ₆ TeO ₆	0,93

Componentii necondensați au valori R_f ridicate, în timp ce formele condensate — cu o viteză de migrare mult mai mică — prezintă valori R_f mult mai scăzute.

În fig. 8 se prezintă cîteva cromatograme ce arată comportarea amestecului de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, la o acidulare progresivă

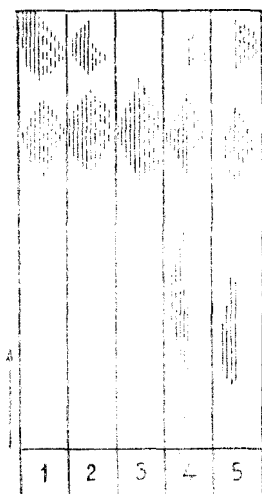


Fig. 8. Cromatograme ce redau comportarea amestecului de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, la o acidulare progresivă.

Developant : KCl ~ N

1. H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄
2. H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 3HNO₃
3. H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 6HNO₃
4. H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 8HNO₃
5. H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 12HNO₃

Linile trase continuu reprezintă poziția spoturilor cu molibden, iar cele întrerupte poziția spoturilor cu telur.

În tabelul 5 se dau caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 8.

Spotul cu R_f ~ 0,73 este caracteristic ionului teluro-6 molibdenic.

Concluziile desprinse din cromatogramele trecute în fig. 8 sînt asemănătoare celor din cazul polarogramelor de pe fig. 4 și anume, formarea

Tabel 5

Caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 3

Raportul componentilor	R _f	
	Mo	Te
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ MoO ₄	0,73	0,73
	0,94	0,91
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ MoO ₄ : 3HNO ₃	0,73	0,73
	0,93	0,90
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ MoO ₄ : 6HNO ₃	0,73	0,73
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ MoO ₄ : 8HNO ₃	0,38	0,73
	0,73	0,91
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ MoO ₄ : 12HNO ₃	0,27	0,70
	0,70	0,92

ionului teluro-6 molibdenic pînă la șase echivalenți de acid și descompunerea treptată a acestuia în medii mai acide.

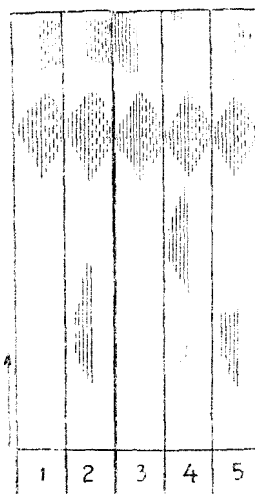
În fig. 9 se prezintă cîteva cromatograme efectuate cu amestecuri de acid ortoteluric și molibdat de sodiu, în raporturi diferite.

Fig. 9. Cromatograme ce arată formarea ionului teluro-6 molibdenic în soluții ce conțin componenții respectivi în raporturi diferite.

Developant : KCl ~ N

1. 6H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 6HNO₃
2. 6H₆TeO₆ : 6Na₂MoO₄ : 12HNO₃
3. H₆TeO₆ : 12Na₂MoO₄ : 6HNO₃
4. H₆TeO₆ : 12Na₂MoO₄ : 13HNO₃
5. H₆TeO₆ : 12Na₂MoO₄ : 18HNO₃

Liniile trase continuu reprezintă poziția spoturilor cu molibden, iar cele întrerupte poziția spoturilor cu telur.

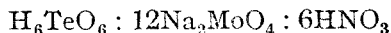


Din cromatogramele trecute în fig. 9 se desprind următoarele :

— Dacă raportul componentilor acid ortoteluric și molibdat de sodiu diferă de 1 : 6 (într-un sens sau altul), se obține de asemenea, la o acidulare corespunzătoare, ionul teluro-6 molibdenic.

— În cazul cînd se află un exces de molibdat de sodiu, față de raportul 1 : 6, în procesul de acidulare se obține mai întîi ionul teluro-6 molibdenic și apoi are loc condensarea excesului de molibdat.

— În cazul raportului :



cantitatea de molibden repartizată între spotul ionului teluro-6 molibdenic (R_f : 0,73) și cel al ionului molibdat (R_f : 0,94) este egală, în acord cu observațiile anterioare.

În figura 10 se prezintă stabilitatea ionului teluro-6 molibdenic, în funcție de pH-ul soluției.

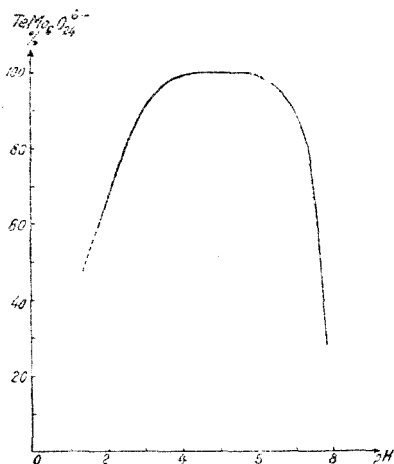
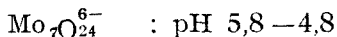
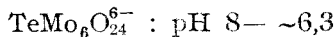


Fig. 10. Stabilitatea ionului teluro-6 molibdenic în funcție de pH-ul soluției. Curba a fost trasată pe baza rezultatelor analizei molibdenului din diferitele spoturi.

teluro-6 molibdenic și apoi ionul heptamolibdenic (hexamolibdenic) pe baza excesului de molibdat.

— Cei doi ioni se formează în domenii distincte de pH, care la concentrația $2 \cdot 10^{-2}$ M în MoO_3 prezintă următoarele valori :



Acest fenomen prezintă o anumită importanță; se poate doza astfel acidul ortoteluric pe cale potențiomtrică.

— Domeniul de stabilitate, în soluție apoasă, al ionului teluro-6 molibdenic, pH $\sim 6,3-4$, este parțial comun cu cel al ionului heptamolibdenic, pH $\sim 5-4$.

— În soluții mai acide, pH < 4 , ionul teluro-6 molibdenic se descompune progresiv, fenomen corelat tendinței de trecere a formelor heptamolibdenice (hexamolibdenice) în dodecamolibdenice, în domeniul respectiv de pH.

— Pe baza domeniului de stabilitate al ionului teluro-6 molibdenic, în funcție de pH-ul soluției, se trage concluzia că acidul corespunzător — acidul teluro-6 molibdenic — se descompune parțial.

Se constată că ionul teluro-6 molibdenic se formează între pH 8 — $\sim 6,3$, iar la pH-uri < 4 se descompune progresiv. Domeniul de stabilitate, în soluție apoasă, al ionului teluro-6 molibdenic, pH $\sim 6,3-4$, este parțial comun cu cel al ionului heptamolibdenic, pH $\sim 5-4$ [9].

Pe baza domeniului de stabilitate al ionului teluro-6 molibdenic, în funcție de pH-ul soluției, se trage concluzia că acidul corespunzător — acidul teluro-6 molibdenic — se descompune parțial.

Concluzii.

— La acidularea unei soluții ce conține acid ortoteluric și molibdat de sodiu, se formează ionul teluro-6 molibdenic.

În cazul când soluția conține exces de molibdat de sodiu, față de raportul 1 : 6, se formează mai întâi, la acidulare, ionul

BIBLIOGRAFIE

1. A. Miolati, Z. phys. Chem., **70**, 330 [1910].
2. A. Rosenheim, Z. Elektrochem. **17**, 694 [1911].
3. V. W. Meloche, W. Woodstock, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 171 [1929], prin Chem. Abstr. 23, 1835 [1929].
4. J. D. H. Donnay, J. Mélon, Amer. Mineral. **13**, 225 [1933], prin Chem. Abstr. 28, 1294 [1934]; Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **20**, 327 [1934], prin Chem. Abstr. 28, 5305 [1934].
5. G. Jander, K. F. Jahr, Z. anorg. Chem. **219**, 263 [1934].
6. P. Terpstra, W. J. van Weerden, Amer. Mineral. **19**, 275 [1934], prin Chem. Abstr. 28, 6357 [1934].
7. S. R. Wood, A. Carlson, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1810 [1939], prin Chem. Abstr. 33, 6744 [1939].
8. H. T. Evans, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1291 [1948].
9. R. Ripan, A. Duca şi N. Calu, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **11**, 21 [1960].

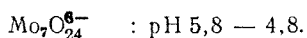
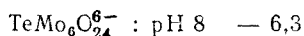
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕЛЛУРО-6
МОЛИБДЕНОВОГО ИОНА

(Резюме)

Изучается потенциометрически, полярографически и методом бумажной хроматографии образование теллуру-6 молибденовой кислоты по сравнению с образованием гептамолибденового (гексамолибденового) иона и определяется область рН, в которой это соединение с теллуrom является устойчивым.

Установлено, что при подкислении раствора, содержащего ортотеллуrowую кислоту и молибдат натрия, образуется теллуру-6 молибденовый ион. Когда раствор содержит избыток молибдата натрия по сравнению с отношением 1:6 образуется сначала при подкислении теллуру-6 молибденовый ион и затем гептамолибденовый ион, за счёт избытка молибдата.

Оба иона образуются, следовательно, в различных областях рН, которые при концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М в MoO_3 , имеют следующие значения:



Область устойчивости теллуру-6 молибденового иона в водном растворе при рН $\sim 6,3-4$ является общей с областью устойчивости гептамолибденового иона с рН $\sim 5-4$.

В более кислых растворах, при рН < 4 , теллуру-6 молибденовый ион прогрессивно разлагается, явление, находящееся в соотношении с тенденцией перехода гептамолибденовых (гексамолибденовых) форм к формам додекамолибденовым, в соответственной области рН.

Теллуру-6 молибденовая кислота частично разлагается.

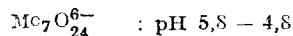
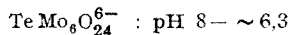
ÉTUDE DE LA FORMATION ET DE LA STABILITÉ DE L'ION
TELLURO-6 MOLYBDÉNIQUE

(Résumé)

Les auteurs étudient par la voie potentiométrique, polarographique et par la chromatographie sur papier, la formation de l'ion telluro-6 molybdénique en rapport avec celle de l'ion heptamolybdénique (hexamolybdénique) et ils déterminent le domaine de pH pour lequel ce composé de tellure est stable.

On constate qu'à l'acidulation d'une solution contenant de l'acide orthotellurique et du molybdate de sodium, il se forme l'ion telluro-6 molybdénique. Lorsque la solution contient du molybdate de sodium en excès, par rapport à la proportion 1 : 6, il se forme d'abord, à l'acidulation, l'ion telluro-6 molybdénique, puis l'ion heptamolybdénique, sur la base de l'excès de molybdate.

Les deux ions se forment donc dans des domaines de pH distinct, qui, pour la concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans McO_3 , présentent les valeurs suivantes :



Le domaine de stabilité, en solution aqueuse, de l'ion telluro-6 molybdénique pH $\sim 6,3 - 4$, est commun avec celui de l'ion heptamolybdénique, pH $\sim 5 - 4$.

Dans des solutions plus acides, à pH < 4 , l'ion telluro-6 molybdénique se décompose progressivement, phénomène en corrélation avec la tendance au passage des formes heptamolybdéniques (hexamolybdéniques) aux dodécamolybdéniques, dans le domaine respectif de pH.

L'acide telluro-6 molybdénique se décompose partiellement.

RECENZII

K. A. Andrianov, *Polimeri s neorganicesk'mi glavniimi žepiami molkul.* (Polimeri cu catene moleculare principale anorganice). Editura Academiei de Științe a U.R.S.S., Moscova, 1963. 328 pag.

Chimia polimerilor cu schelet anorganic reprezintă un domeniu nou în chimie, apărut în anii din urmă, care se dezvoltă într-un ritm foarte rapid și într-un mod spectaculos. Interesul pentru polimerii anorganici și derivații lor organici se explică prin nevoile tehnicii moderne, care solicită materiale sintetice (plastice și elastice), care să nu-și modifice proprietățile într-un interval larg de temperaturi (între -100 și $+500^{\circ}\text{C}$), condiție ce nu este îndeplinită de polimerii organici clasici.

Cartea prof. K. A. Andrianov tratează în special polimerii silicoorganici, în care pe un lanț format din siliciu și alte elemente sînt greșați radicali organici. Polimerii de acest tip reprezintă în prezent clasa de polimeri anorganici cu cele mai largi aplicații practice. Astfel în introducerea cărții se arată că polimerii cu schelet anorganic, în special cei pe bază de siliciu, se aplică în domeniul energeticii și electrotehnicii, aviației, tehnicii rachetelor și zborurilor cosmice, construcției de mașini, etc. sub formă de cauciucuri, mase plastice, rășini și lichide termostabile.

Capitolul I intitulat „Reacțiile de formare a combinațiilor macromoleculare cu catene principale anorganice” redă clasificarea polimerilor anorganici și tipurile de reacții cu formarea de polimeri anorganici (policondensare hidrolitică, policondensare heterofuncțională, reacții de dublu schimb, polimerizarea ciclurilor anorganice, etc.), cu o scurtă caracterizare a fiecăreia. Bibliografie 76 citate.

În capitolul II „Compoziția chimică și structura polimerilor cu schelet anorganic și proprietățile lor” se discută problemele generale ale stabilității termice, termooxidative și hidrolitice, proprietățile electrice, mecanice, cu exemple din chimia polimerilor silicoorganici. Se discută corelația dintre structura și proprietățile polimerilor cu schelet anorganic. Bibliografie 42 citate.

Capitolul III „Metodele de obținere a poliorganosiloxanilor” tratează pe larg reacțiile cu formarea legăturilor Si-O-Si: policondensarea hidrolitică, policondensarea heterofuncțională, obținerea organociclosiloxanilor și polimerizarea lor. În același capitol se descriu elastomerii silicoorganici, poliorganosiloxanii cu structură ramificată, rășinile silicoice, poliorganosilazanii, cu metodele de obținere. Bibliografie 264 citate.

Capitolul IV „Poliementoorganosiloxanii” tratează polimerii care alături de siliciu și oxigen mai conțin în compoziția lor și alte elemente: polialumino-, poliboro-, politanato-, poligermano-, polistano-, poliplumbo-, polifosfo-, poliantimono-, polialuminocobalto-, polialuminonichelo-, și poliarseno-organosiloxanii. Literatură 72 citate.

În capitolul V „Poliorganoelementoxanii” sînt descriși polimerii cu schelet format din diferite elemente și oxigen: polialuminoxanii, poliorganoboroxanii, poliorganotitanoxanii, poliorganogermanoxanii, poliorganofosfoaluminoxanii. În același capitol se tratează polimerii cu bor și azot, cu fosfor și azot și polimerii arsenoorganici. Bibliografie 123 citate.

În carte nu sînt tratați polimerii pur anorganici și nici polimerii chelatici. Se constată că autorul și-a îndreptat în special atenția spre acele clase de polimeri, în special elementoorganici, în care are o

bogată experiență personală și însemnate realizări. De altfel în 1963 prof. K. A. Andrianov a fost distins cu premiul Lenin pentru lucrările sale în domeniul polimerilor cu schelet anorganic.

Cartea prezintă o importanță deosebită pentru cercetătorii care lucrează în domeniul polimerilor cu schelet anorganic și poate fi citită cu interes de toți cei care vor să cunoască un domeniu nou și actual al chimiei legate de practică.

IONEL HAIUDUC

F. G. R. Gimblett, **Inorganic Polymer Chemistry** (Chimia polimerilor anorganici). Butterworth's Sci. Publ., London, 1963, 452 pag.

Cartea recenzată se deosebește de alte cărți cu același subiect prin faptul că renunță la o tratare pur descriptivă și expune materialul dintr-un punct de vedere fizico-chimic, adică acordând în primul rând atenție problemelor mecanismelor de reacție și structurii polimerilor anorganici.

În capitolul I „Răspunderea, clasificarea și legăturile chimice în polimerii anorganici” se dă o clasificare și o caracterizare generală a polimerilor anorganici. Bibliografie 20 citate.

Capitolul II intitulat „Procese de condensare la temperaturi înalte” tratează reacțiile termice de formare a polimerilor în stare solidă sau în condiții hidrotermale, cu exemple din chimia polifosfaților condensați, poliarseniților, silicaților, germanaților, boraților și aluminaților. Un accent deosebit se pune pe influența condițiilor de reacție asupra polimerilor formați. Bibliografie 107 citate.

Capitolul III „Agregarea cationică în soluție” tratează problema deosebit de importantă a polimerizării cationilor metalici în soluție prin formarea de complecși polinucleari. Se tratează metodele experimentale și teoretice de cercetare a speciilor polinucleare în soluții (metoda Sillén), determinarea gradului de polimerizare, interpretarea cantitativă a formării complecșilor polinucleari la hidroliza ionilor de Al, La, Th, Bi, Fe, etc. Se descrie formarea polimerilor în amoniac lichid și în alcooli anhidri (polimetalamide, metal-alcoxizi, metal-oxoamide și hidroxoamide, alcoxiamide). În același capitol se discută polimerizarea

coordinativă și factorii care determină stabilitatea polimerilor coordinativi și chelatici. Literatură 216 citate.

Capitolul IV „Agregarea anionică în soluții” descrie polimerizarea silicaților, germanaților, stanaților, boraților în soluție apoasă. Un subcapitol aparte tratează problema formării în soluție apoasă a izopoliacizilor (polivanadați, polimolibdați, polivolfrați) și a heteropoliacizilor. De remarcat că aici sînt citate și unele lucrări efectuate în acest domeniu în țara noastră la Cluj. Literatură 122 citate.

Capitolul V „Polimeri anorganici de adiție” este dedicat polimerizării sulfurului, selenului, telurului și clorurilor de fosfonit. Literatură 92 citate.

Capitolul VI „Structura polimerilor anorganici” este cel mai voluminos și tratează structura polimerilor anorganici în stare solidă (elemente cu structură polimeră, boride, carburi, siliciuri, fosfide, nitruți polimerice, oxizi, sulfuri, selenide, polisulfuri, sărurile acizilor polimeri ca polifosfații, polisilicații, poliborații, izo- și heteropoliacizi), în stare sticloasă (borați, silicați, fosfați) și în soluție (polifosfați, acizi polisiliciici). Literatură 422 citate.

În capitolul VII „Degradarea polimerilor anorganici” se discută depolimerizarea nucleofilă a polimerilor anorganici (hidroliza polifosfaților, pentoxidului de fosfor, silicaților, policlorurii de fosfonit), depolimerizarea nucleofilă și electrofilă a compușilor polimeri cu sulf și depolimerizarea termică a polimerilor fosfonitrici și a altor polimeri anorganici de adiție. Literatură 78 citate.

Ultimul capitol „Realizări recente în chimia polimerilor anorganici” prezintă (într-un mod mai puțin sistematic decât în capitolele anterioare) o serie de noi tipuri de polimeri anorganici: polimeri cu azot și bor, aluminiu sau siliciu, oxinitride de fosfor, fosfinoborine și arsinoborine, polimeri cu structuri metalosiloxanice ca aluminosiloxanii, titanosiloxanii, fosfosiloxanii, siloxifosfoaluminoxanii, compuși cu legături Sn-O-As, Si-O-As, telmerizarea organociclosiloxanilor. Literatură 40 citate.

Cartea este utilă nu numai celor care lucrează în domeniul polimerilor anorganici dar poate fi citită cu interes de un cerc mult mai larg de chimiști, deoarece aruncă o lumină nouă asupra chimiei anorganice moderne.

IONEL HAIUDUC

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL SĂRURILOR GREU SOLUBILE
ALE ACIDULUI $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

*Rezumatul disertației, susținută de GAVRIL BODA la Facultatea de chimie a
Universității „Babeș-Bolyai” Cluj, în 18 februarie 1964, pentru obținerea titlului
de candidat în științe chimice*

S-a întreprins un studiu fizico-chimic asupra sărurilor de $Ag(I)$, $Tl(I)$, $Cd(II)$, $Bi(III)$ $Cu(I)$ și $Hg(II)$ ale acidului $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$. S-a studiat comportarea termică și solubilitatea în apă a acestora, adică proprietățile care au o importanță deosebită din punctul de vedere al utilizărilor analitice.

— Din analiza termogravimetrică [1] reiese că acești compuși sînt destul de termostabili, temperaturile lor de descompunere fiind situate între 180 și 260 °C. Variația temperaturii de descompunere cu raza ionică a metalului este în concordanță cu prevederile teoriilor de polarizare: stabilitatea termică scade odată cu creșterea razei ionice (în cazul ionilor cu o configurație de 18 electroni și de aceeași sarcină electrică). Pe baza curbelor de termoliză s-au putut preciza condițiile de uscare a precipitatelor $Me[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_n$ la dozarea gravimetrică (sub această formă) a metalelor $Me = Ag, Tl, Cd, Bi, Cu$ și Hg .

Cercetările au fost extinse și asupra sării Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, obținându-se unele date interesante referitoare la comportarea termică a acesteia.

— Solubilitatea în apă a fost determinată prin trei metode:

1. *potențiomtric* [2] (prin studiul pilei de concentrație: $Ag|AgNO_3(c)|KNO_3$ sat. $[NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2](c), Ag[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot [Ag]$);
2. *colorimetric* [3, 4, 5] (determinînd — cu difenilcarbhidă — cantitatea de crom cuprinsă într-un volum cunoscut de soluție saturată);
3. *conductometric* [6] (din conductibilitatea specifică a soluției saturate).

Ultimele două metode au un caracter general și pot fi utilizate — în principiu — și în cazul altor săruri greu solubile, aparținînd acestei clase de combinații complexe. Solubilitățile găsite prin diferite metode concordă multu mitor.

Concluziile cercetărilor noastre, referitoare la posibilitățile de utilizare analitică a acestor combinații, sînt în perfectă concordanță cu cele din literatură [7, 8, 9, 10]. Într-adevăr, în anumite condiții (de temperatură, de pH și a.m.d.) solubilitățile sînt suficient de scăzute, ca să permită dozarea — sub această formă — a metalelor respective.

S-a întreprins pentru prima dată [6] un studiu conductometric asupra soluțiilor apoase de sare Reinecke, de diferite concentrații și temperaturi. Din datele obținute s-a calculat mobilitatea ionică $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ la temperaturile de 18, 22 și 25 °C. Valorile găsite au fost folosite la determinarea solubilității sării de calciu prin metoda conductometrică.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate conform statisticii matematice [11, 12, 13]. În măsurătorile de solubilitate, alături de erori întimplătoare, apar întotdeauna și erori sistematice. Acestea din urmă se datoresc — în primul rînd — reacției de acvotizare a ionului $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ [14].

Pe această cale autorul aduce sincere mulțumiri profesorului C. L. Iteanu pentru prețioasele îndrumări și sugestii acordate în cursul elaborării disertației.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., fasc. 1, 41 [1962].
2. C. Liteanu, G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. fasc. 1, 35 [1962].
3. C. Liteanu, G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. fasc. 2, 139 [1962].
4. G. Boda, Studii și Cercetări șt. ser. I. (Cluj), **6**, 217 [1955].
5. G. Boda, Stud. Univ. Babeş et Bolyai, Chem. 2, 135 [1957].
6. C. Liteanu, G. Boda, *Izucenie elektroprovodnosti vodnih rastvorov soli Reinecke i konduktometričeskoe opredelenie rastvorimosti tetraarodanodiammin-hromiata kadmia*. Lucrare trimisă pentru publicare la Zhurn. fiz. Khim. [1963].
7. I. L. Bagbanli, *Primenenie tetraarodanodiammin-hromiata ammonia v analiticeskoi himii redkih i železnih metallov*. Izd. AN Azerb. SSR, Baku, 1961.
8. C. Mahr, Z. anorg. Chem. **225**, 386 [1935].
9. C. Mahr, Z. analyt. Chem. **104**, 241 [1936].
10. C. Mahr, Angew. Chem. **53**, 257 [1940].
11. W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*. J. Wiley and Sons Inc., New-York, 1955.
12. I. V. Dunin-Barkovski, N. V. Smirnov, *Teoria veroiatnoștei i matema-ticeskaia statistika v tehnikе*, Obșceaia ceast. Gostehizdat, Moskva, 1955.
13. V. D. Piriatin, *Obrabotka rezultatov eksperimentalnih izmerenii po sposobu naimenișih kvadratov*, Ceast I. Izd. Harkovskovo Universiteta, Harkov, 1962.
14. A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3183 [1958].

Informări

La 14 martie 1963 a avut loc o ședință de comunicări a Facultății de chimie de la Universitatea noastră în care s-au prezentat următoarele lucrări științifice:

1. Soos Ilona, Várhelyi Csaba și Somay Magda, *Contribuții la chimia politionașilor. (III). Politionașii cobalt (III) aminici*.

2. Gh. Weiss și Adela Fodor, *Contribuții la ancolarea urzelilor din fire de viscoză cu făină de castane sălbatice*.

3. C. Liteanu și I. Crișan, *Descompunerea acidă a complexonașilor*.

4. I. Cădăriu și G. Niac, *Influența constantei dielectrice asupra cineticii de oxidare a tiosulfatului cu ioni ferici*.

Comunicările au fost urmate de discuții. În cadrul unui schimb de experiență prof. C. Macarovici a vizitat Institutul politehnic din Brașov și a ținut la 17 aprilie 1963 o prelegere de chimie generală.

Între 8-11 septembrie 1963 Universitatea noastră a fost vizitată de prof. E. Buchta din Erlangen (R.F.G.). El a prezentat o interesantă conferință cu titlul *Despre terilen și încercări de obținere a quaterilenului* (în limba germană). La conferință au participat membri ai corpului didactic din institutele de învățământ supe-

rior, precum și cercetători și chimiști din institute de cercetări și întreprinderi clujene.

În septembrie 1963, a plecat la Dubna conf. Gheorghe Marcu de la Catedra de chimie anorganică, în cadrul unei convenții de colaborare, pentru a lucra timp de un an ca cercetător în laboratoarele de radiochimie ale Institutului Unificat de Fizică Atomică.

Între 15 septembrie și 15 noiembrie 1963 șeful de lucrări Costa Stanisav, de la Catedra de chimie anorganică și analitică a Universității noastre a făcut o călătorie de studii în R.P.U. A vizitat universitățile din Budapesta, Veszprém, Szeged și Debrecen, lucrând timp mai îndelungat la Catedra de chimie generală și anorganică a Universității „Eötvös Loránd” din Budapesta (șef de catedră prof. Lengyel Béla) în domeniul spectrofotometriei complexilor.

La 28 octombrie 1963 Universitatea „N. Copernic” din Torun a conferit înaltul titlu de „doctor honoris causa” academicianului prof. Raluca Ripan, șeful Catedrei de chimie anorganică și analitică a Universității noastre.

Cu ocazia vizitei la Torun, acad. Raluca Ripan a prezentat realizările școlii de chimie anorganică din Cluj, în cadrul unei conferințe.

La Secția de automatizare a Academiei R.P.R., în octombrie 1963 prof. E. Fel-szeghy a prezentat un referat despre *Metode moderne de fotocopiere folosite în documentația științifică*.

Între 5 noiembrie și 5 decembrie 1963 șeful de lucrări Gavrili Niac, candidat în științe chimice, de la Catedra de chimie fizică a Universității noastre a vizitat catedrele de chimie fizică ale institutelor de învățământ superior din R.P. Ungară, în cadrul unei călătorii de studiu și documentare.

În cadrul unui simpozion cu tema „Căile de dezvoltare a științelor”, organizat la Cluj în decembrie 1963, prof. C. Macarovici, membru corespondent al Academiei R.P.R. a ținut o conferință cu titlul

Căile de dezvoltare a chimiei moderne. La simpozion au participat cadre didactice din învățământul superior și cercetători din diferite instituții din Cluj.

În decembrie 1963 s-a întors din U.R.S.S. asist. Ionel Haiduc, candidat în științe chimice, după trei ani de aspiratură. În această perioadă și-a pregătit și și-a susținut sub conducerea acad. prof. K. A. Andrianov la Institutul de tehnologie chimică fină „Lomonosov” din Moscova disertația cu titlul *Cercetări în chimia ciclurilor anorganice*.

În Editura didactică și pedagogică, București, a apărut în 1963 un *Caiet de lucrări practice de chimie*, întocmit de prof. C. Macarovici, M. Macarovici, I. Pîrvu și A. Doruțiu.

ERATĂ

<i>Pag.</i>	<i>Rîndul</i>	<i>În loc de:</i>	<i>Se va citi:</i>
29	10 de jos	5 metoxi-benzaldehida	5-metoxi-2-nitro- benzaldehida
115	11 de jos	ortotelruic	ortoteluric

(Chemia II/1964)



43870