

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1966

C L U J

În cel de al XI-lea an de apariție (1966) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:
matematică—fizică (2 fascicule);
chimie (2 fascicule);
geologie—geografie (2 fascicule);
biologie (2 fascicule);
filozofie;
științe economice;
psihologie—pedagogie;
științe juridice;
istorie (2 fascicule);
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На XI году издания (1966), *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит следующими сериями:
математика—физика (2 выпуска);
химия (2 выпуска);
геология—география (2 выпуска);
биология (2 выпуска);
философия;
экономические науки;
психология—педагогика;
юридические науки;
история (2 выпуска);
языкознание—литературоведение (2 выпуска).

Dans leur XI-ème année de publication (1966) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:
mathématiques—physique (2 fascicules);
chimie (2 fascicules);
géologie—géographie (2 fascicules);
biologie (2 fascicules);
philosophie;
sciences économiques;
psychologie—pédagogie;
sciences juridiques;
histoire (2 fascicules);
linguistique—littérature (2 fascicules);

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1966

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ—BOLYAI
Anul XI 1966

REDACTOR ȘEF:

Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI:

Acad. prof. Șt. PÉTERFI, prof. AL. ROȘCA, membru corespondent al Academiei,
prof. I. URȘU, membru corespondent al Academiei

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

Prof. I. CĂDARIU, conf. I. KÉKEDY, prof. C. MACAROVICI, membru corespondent
al Academiei (redactor responsabil), acad. prof. R. RIPAN, lector E. VARGHA

Redacția:

CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1
Telefon 1--34—50

S U M A R — I N H A L T

GHEORGHE MARCU, FLORIAN TOLEA, Analiza soluțiilor de acid sulfuric prin metoda reflexiei radiațiilor β	7
GHEORGHE MARCU, KRYSZYNA SAMOCHOCKA, Studiul formării combinațiilor complexe de Am^{241} și Cm^{246} în mediu de acid citric prin electroforeză pe hirtie.	15
LADISLAU KÉKEDY, FRANCISC MAKKAY, Contribuții la titrarea biamprometrică a vanadiului din oțel.	21
Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, LADISLAU SZOTYORI, Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XIX). Noi chelați cobaltici cu 1,2-ciclohexandion-dioximă și cu naftilamine	33
Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, IOSIF EDLER, Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XX). Noi derivați ai acidului hidrogen-bis-nioximato-dinitro-cobaltiat	41
GEZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR, Oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon (III). Încercări făcute cu un ozonizor confecționat din sticlă „Rasotherm”.	49
ALEXANDRU SILBERG, MARGARETA RUSE, ANDREI BODOR, Contribuții la studiul tiazolilor (XIV.) 2-N-dialchil-aminotiazoli	57
I. VODNÁR, G. J. KULCSÁR, Oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon (IV). Influența schimbării presiunilor parțiale ale reactanților prin diluare cu argon	61
MARIA IONESCU, DAN POSTESCU, Despre acridone (XXXIII). Obținerea unor acridone și tioacridone mixt halogenate	73
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, GY. LENGVEL-SZABÓ, P. BÖJTHE, Z. ZETE, Contribuții la studiul adsorbției bioxidului de azot pe silicați de aluminiu (II). Studiul adsorbției bioxidului de azot pe caolin activat de Aghireș și de Harghita.	79
EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, Noi derivați peptidici (IV). N-Ftalil-imidopeptide	85
CSABA VÁRHELYI, FRANCISC MÁNOK, IUDITA MOSTIS, Reacții de substituție cu amine organice la complexul $\text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{Cl}$	93
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, VIRGIL BOTA, Studiu asupra sulfonamidelor, benzamidelor și aminobenzhidrazidelor (XIX). Solubilitatea aminobenzhidrazidelor în diferiți dizolvenți	103
MARIA IONESCU, IOAN PANEA, Über Sulfamide mit Thioharnstoff-Rest (Asupra sulfamidelor cu rest de tiourée)	109
MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, Formarea și comportarea oxazolidonelor (II). Condensarea benzaldehidei și a nitrobenzaldehydelor cu cianhidrina ciclohexanonei	115
MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, Formarea și comportarea oxazolidonelor (III). Scindarea ciclului oxazolidonelor-(4) în prezența 2,4-dinitrofenilhidrazinei	121
GHEORGHE MARCU, LETIȚIA CIORA, Analiza soluțiilor de sulfat de cupru prin metoda reflexiei radiațiilor β	125
ALEXANDRU SILBERG, ALEXANDRU POPESCU, CECILIA ANGHEL, Studium der Kondensierung der Brenztraubensäure mit N-Formyl-p-bromanilin (Studiul condensării acidului piruvic cu N-formil-p-bromanilina)	129

CANDIN LITEANU, ELENA HOPÎRTEAN, Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung (VIII). Über die Charakterisierung des qualitativen Sprunges im Äquivalenzpunkt bei der linearen Titration (Contribuții la problema determinării punctului de echivalență (VIII). Despre caracterizarea saltului calitativ la punctul de echivalență în titrare liniară)	135
GHEORGHE MARCU, Studiul comportării Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} în mediu de polifosfat de sodiu la electroforeză pe hîrtie și separarea de Zr^{95} și Cs^{134}	141
MIHAIL, BOGDAN, LADISLAU NAGY, EDMUND FELSZEGHY, Tabele și diagrame exergetice (III). Calculul și diagrama exergiei pentru difluoromonoclorometan (freon 22) în intervalul de temperatură: $173^\circ\text{K} - 323^\circ\text{K}$ (Notă rezumativă)	145

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОРГЕ МАРКУ, ФЛОРИАН ТОЛЯ, Анализ растворов серной кислоты методом отражения β излучений	7
ГЕОРГЕ МАРКУ, КРИСТИНА САМОХОЦКА, Исследование образования комплексных соединений Am^{241} и Cm^{246} в среде лимонной кислоты методом электрофореза на бумаге	15
ЛАДИСЛАУ КЕКЕДИ, ФРАНЧИСК МАККАИ, К вопросу о биамперометрическом титровании ванадия из стали	21
Акад. РАЛУКА РИПАН, ЧАБА ВАРХЕЙИ, ЛАДИСЛАУ СОТЬОРИ, О α — диоксиматах переходных металлов (XIX). Новые кобальтовые хелаты с 1,2-циклогександиондиоксимом и нафтиламинами	33
Акад. РАЛУКА РИПАН, ЧАБА ВАРХЕЙИ, ИОСИФ ЭДЛЕР, О α — диоксиматах переходных металлов (XX) Новые производные водород-бис-ниоксимато-динитро-кобальтовой кислоты	41
ГЕЗА Й. КУЛЧАР, ИОАН ВОДНАР, Частичное окисление метана посредством иницирования озоном (III). Испытания с озонатором, изготовленным из стекла „Разотерм”	49
АЛЕКСАНДРУ ЗИЛБЕРГ, МАРГАРЕТА РУСЕ, АНДРЕЙ БОДОР, К исследованию тиазолов (XIV). 2--N-диалкил-аминотиазолы	57
И. ВОДНАР, Г. Й. КУЛЧАР, Окисление метана посредством иницирования озоном (IV). Влияние изменения частичных давлений реагентов при помощи разбавления аргоном	61
МАРИЯ ИОНЕСКУ, ДАН ПОСТЕСКУ, Об акридолах (XXXIII). Получение некоторых смешанно-галогенированных акридонов и тиоакридонов	73
Г. Й. КУЛЧАР, И. ВОДНАР, ДЬ. ЛЕНДЪЕЛ-САБО, П. БЕЙТЕ, З.ЗЕТЕ, К исследованию адсорбции двуокиси азота на силикатах алюминия (II). Исследование адсорбции двуокиси азота на активированном каолине из Агиреша и Харгиты	79
ЭУДЖЕН ВАРГА, ИЛЯНА БАЛАЖ, Новые пептидные производные (IV). N—Фталил-имидопептиды	85
ЧАБА ВАРХЕЙИ, ФРАНЧИСК МАНОК, ЮДИТА МОШТИШ, Реакции замещения органическими аминами у комплекса транс— $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	93
КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, ВИРДЖИЛ БОТА, Исследование сульфонамидов, бензамидов и амниобензгидразидов (XI X). Растворимость аминобензгидразидов в различных растворителях	103
МАРИЯ ИОНЕСКУ, ИОАН ПАНЯ, О сульфамидах с остатком тиомочевины	109
МАРИЯ ИОНЕСКУ, КЛАРА МАККАИ, Образование и поведение оксазолидонов (II). Конденсация бензальдегида и нитробензальдегидов с циангидрином циклогексанола	115

МАРИЯ ИОНЕСКУ, КЛАРА МАККАИ, Образование и поведение оксазолидонов (III). Расщепление цикла оксазолидонов—(4) в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина	121
ГЕОРГЕ МАРКУ, ЛЕТИЦИЯ ЧОРА, Анализ растворов сульфата меди методом отражения β излучений	125
АЛЕКСАНДРУ ЗИЛБЕРГ, АЛЕКСАНДРУ ПОПЕСКУ, ЧЕЧИЛИЯ АНГЕЛ, Исследование конденсации пировиноградной кислоты с N-формил-п-бромманвлинном	129
КАНДИН ЛИТЯНУ, ЕЛЕНА ХОПЫРТЯН, К вопросу определения точки эквивалентности (VIII). О характеристике качественного скачка в точке эквивалентности при линейном титровании	135
ГЕОРГЕ МАРКУ, Исследование поведения Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} и Cm^{246} в среде полифосфата натрия при электрофорезе на бумаге и отделении от Zr^{95} и Cs^{134}	141
МИХАИЛ БОГДАН, ЛАДИСЛАУ НАДЬ, ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, Эксергмные таблицы и диаграммы (III). Вычисление и диаграмма эксергии „e” для дифлуормонохлорметана (фреон 22) в температурном интервале 173°K–323°K.	145

SOMMAIRE — CONTENTS — INHALT

GHEORGHE MARCU, FLORIAN TOLEA, The Analysis of Sulphuric Acid Solutions using the Method of Backscattered β Radiations	7
GHEORGHE MARCU, KRYSZYNA SAMOCHOCKA, On the Formation of Complex Combinations of Am^{241} and Cm^{246} in Citric Acid Medium by the Electrophoresis on Paper	15
LADISLAU KÉKÉDY, FRANCISC MAKKAY, Contributions to the Biamperometric Titration of Vanadium in Steel	21
Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, LADISLAU SZOTYORI, On the α -Dioxime Complexes of the Transitional Metals (XIX). New Cobaltic Chelates with 1,2 Cyclohexanedionedioxime and with Naphthylamines	33
Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, IOSIF EDLER, On the α -Dioxime Complexes of Transitional Metals (XX). New Derivatives of Hydrogen-bis-Nioximato-dinitro-Cobaltate Acid	41
GEZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR, L'oxydation partielle du méthane par amorçage à l'ozone (III). Essais effectués avec un ozoniseur confectionné en verre „Rasotherm”	49
ALEXANDRU SILBERG, MARGARETA RUSE, ANDREI BODOR, Contributions à l'étude des thiazols (XIV). 2-N-Dialcoyl-aminothiazols	57
I. VODNÁR, G. J. KULCSÁR, L'oxydation du méthane par amorçage à l'ozone (IV). Influence du changement des pressions partielles des corps en réaction par dilution avec de l'argon	61
MARIA IONESCU, DAN POSTESCU, On Acridones (XXXIII). The Acquirement of some Acridones and Mixt Halogenated Thioacridones	73
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, GY. LENGYEL-SZABÓ, P. BÖJTJE, Z. ZETE, Contributions à l'étude de l'adsorption du bioxyde d'azote sur des silicates d'alumine (II). Étude de l'adsorption du bioxyde d'azote sur kaolin activé d'Aghireş et de Harghita	79
EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, New Peptide Derivatives (IV). N-Phthalyl-imidopeptides	85
CSABA VÁRHELYI, FRANCISC MÁNOK, IUDITA MOSTIS, Réactions de substitution avec des amines organiques dans le complexe trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	93

CONSTANTIN GH. MACAROVICI, VIRGIL BOTA, Étude des sulfonamides, benzamides et aminobenzhydrazides (XIX). Solubilité des aminobenzhydrazides dans les différents dissolvants	103
MARIA IONESCU, IOAN PANEA, Über Sulfamide mit Thioharnstoff-Rest	109
MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, The Forming and the Behaviour of Oxazolidones (II). The Condensation of Benzaldehyde and of Nitrobenzaldehydes with the Cyanhydrine of Cyclohexanone	115
MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, The Forming and the Behaviour of Oxazolidones (III). The Scission of the Cycle of Oxazolidones-(4) in the Presence of 2,4-Dinitrophenylhydrazine	121
GHEORGHE MARCU, LETIȚIA CIORA, Analyse des solutions de sulfate de cuivre par la méthode de réflexion des radiations γ	125
ALEXANDRU SILBERG, ALEXANDRU POPESCU, CECILIA ANGHEL, Studium der Kondensierung der Brenztraubensäure mit N-Formyl-p-Bromanilin	129
CANDIN LITEANU, ELENA HOPÎRTEAN, Beiträge zum Problem der Äquivalenzpunktbestimmung (VIII). Über die Charakterisierung des qualitativen Sprunges im Äquivalenzpunkt bei der linearen Titration	135
GHEORGHE MARCU, Étude du comportement de Pu^{239} , Pm^{147} , Am^{241} et Cm^{246} dans un milieu d'hexamétaphosphate de sodium à l'électrophorèse sur papier et séparation de Zr^{95} et Cs^{134}	141
MIHAIL BOGIAN, LADISLAU NAGY, EDMUND FELSZEGHY, Tableaux et diagrammes exergetiques (III). Calcul et diagramme de l'exergie „e“ pour le difluoromonochlorométhane (irén 22) dans l'intervalle de température 173°K — 233°K	145

ANALIZA SOLUȚIILOR DE ACID SULFURIC PRIN METODA REFLEXIEI RADIAȚIILOR β

de

GHEORGHE MARCU și FLORIAN TOLEA

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 2-3 iunie 1965

În mod obișnuit soluțiile de acid sulfuric se analizează folosind metode volumetrice de analiză, cum ar fi titrarea acidului cu o bază tare în prezența unui indicator convenabil ales (roșu de metil, metil orange, etc.).

Lucrarea prezentă a urmărit aplicarea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor β la soluțiile de acid sulfuric.

Reflexia radiațiilor β , a fost utilizată ca metodă de analiză mai ales în cazul sistemelor solide [1 - 7], datorită faptului că ea oferă avantaje prețioase cum sînt rapiditatea și precizie satisfăcătoare.

Primele lucrări care au folosit această metodă la analiza soluțiilor de azotat de plumb, iodură de potasiu, iodură de bariu, clorură de bariu, clorură de litiu, amestecuri de acetonă-bromoform, au fost efectuate de către L. Danquy și L. Quivy [8].

Gh. Marcu și Gh. Murgu [9], au utilizat această metodă pentru analiza soluțiilor de hidroxid de sodiu pur și a soluțiilor de hidroxid de sodiu în amestec cu clorură de sodiu.

Principial metoda constă în iradierea suprafeței probei de analizat (solid sau soluție), cu o sursă de radiații β de 15 - 30 mCi de ^{204}Tl , ecranată în așa fel ca să nu trimită radiații direct la detectorul de radiații, acesta înregistrînd numai radiațiile β , reflectate de proba de analizat (fig. 1) [9].

L. Joffe și K. Justus [10], au stabilit că intensitatea radiației β reflectate, deci și precizia metodei, este direct proporțională cu

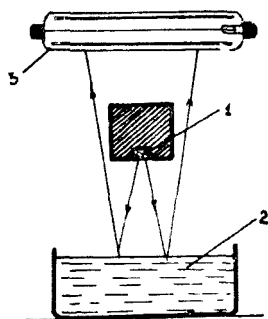


Fig. 1. Instalația folosită la analiza soluțiilor prin metoda reflexiei radiațiilor β : 1 - Sursa de ^{204}Tl ; 2 - Soluția de analizat; 3 - Detectorul de radiații β .

energia maximă a radiației β . Această proporționalitate se păstrează pînă la energii de cca. 1 MeV. De asemenea intensitatea radiației β reflectate, crește o dată cu creșterea numărului de ordine al substanței reflectate (fig. 2).

Aceste observații au fost confirmate și de lucrările altor autori [9], care au stabilit că cel mai potrivit izotop radioactiv pentru aceste scopuri

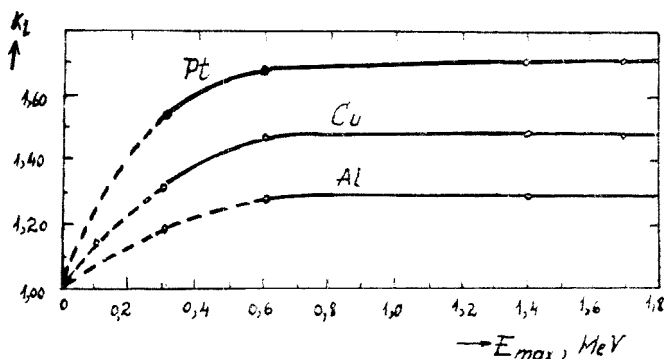


Fig. 2. Variația coeficientului de reflexie a radiațiilor β , în funcție de energia maximă a radiației β și de numărul atomic al substanței reflectante Z .

este ^{204}Tl , ale cărui caracteristici radiochimice sînt prezentate în tab. 1. Pentru sistemele solide și pentru soluții, se poate calcula un număr de ordine fictiv Z . Cu cît valoarea acestuia este mai mare, cu atît intensitatea radiației β reflectate va fi mai mare.

Tabel 1

Caracteristicile radiochimice ale ^{204}Tl

Radioizotopul folosit	Tipul radiației emise	Energia radiației emise, MeV	Durata de înjumătățire, T
^{204}Tl	$\beta -$	0,760	3,5 a.

Dacă se dizolvă un compus de forma $A_m B_n$, numărul de ordine fictiv al acestuia se calculează cu ajutorul relației:

$$\bar{Z}_{A_mB_n} = \frac{mA \cdot Z_A + nB \cdot Z_B}{mA + nB} \quad (1)$$

în care:

- A și B — reprezintă greutatea atomică ale elementului A , respectiv B ,
- Z_A și Z_B — sînt numerele de ordine ale elementelor A , respectiv B ,
- m și n — reprezintă numărul de atomi din elementul A , respectiv B , care alcătuiesc molecula compusului A_mB_n .

Pentru soluția care se obține, numărul de ordine fictiv, Z_{sol} se calculează cu ajutorul reacției:

$$\bar{Z}_{sol} = \frac{c \cdot Z_{A_m B_n} + (100 - c) \cdot Z_{H_2O}}{100} \quad (2)$$

unde:

- c — este concentrația procentuală a compusului dizolvat $A_m B_n$,
- $Z_{A_m B_n}$ — numărul de ordine fictiv al compusului dizolvat $A_m B_n$, calculat cu ajutorul relației (1),
- Z_{H_2O} — numărul de ordine fictiv al apei calculat cu relația (1).

Dacă se reprezintă grafic, luînd pe ordonată pătratul numărului de particule β reflectate pe minut (Λ^2), iar pe abscisă produsul dintre densitatea (ρ) a soluției analizate și numărul atomic fictiv al acesteia, Z_{sol} , pentru o serie de soluții care conțin același component dizolvat dar de concentrații crescînde, se obține o curbă etalon (fig. 3).

O dată trasată această curbă, se poate determina rapid concentrația unei soluții necunoscute, dacă este situată în domeniul de concentrație pentru care s-a trasat curba etalon, prin înregistrarea intensității radiației β reflectate într-un anumit interval de timp.

K. Krompton [11] G. G. Jordan [12] și J. Kohl [13], au propus cîteva metode pentru stabilirea concentrației, pornind de la valoarea intensității radiației β reflectate.

1. *Prin calcul.* Extrapolînd la abscisă valoarea corespunzătoare a intensității radiației β reflectate de către proba de analizat, se obține produsul $\rho \cdot Z_{sol}$. Se determină apoi densitatea soluției de analizat și cu ajutorul acesteia se calculează valoarea lui Z_{sol} .

Concentrația soluției de analizat, se determină cu ajutorul relației:

$$c \% = \frac{Z_{sol} - Z_{H_2O}}{Z_{A_m B_n} - Z_{H_2O}} \cdot 100 \quad (3)$$

2. *Grafic.* a) Se reprezintă grafic luînd pe ordonată valorile corespunzătoare pentru numărul de ordine fictiv Z_{sol} , iar pe abscisă se iau valorile concentrației soluțiilor folosite pentru trasarea curbei etalon. Se obține în acest fel o curbă etalon $Z_{sol} = f(c\%)$, care poate fi folosită la stabilirea concentrației, dacă se cunoaște valoarea lui Z_{sol} . (fig. 4).

b) Concentrația soluției de analizat poate fi stabilită și direct pe cale grafică, pornind de la valoarea intensității radiației β reflectate. În acest scop se construiește un grafic compus din două părți:

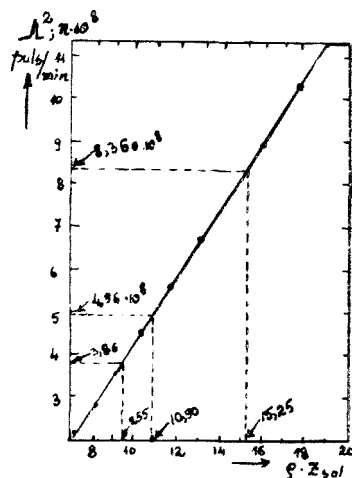


Fig. 3. Variația mărimii Λ^2 (puls/min), în funcție de produsul $\rho \cdot Z_{sol}$.

— În prima parte se înscriu pe ordonată valorile intensității radiației β reflectate (Λ), iar pe abscisă se înscriu valorile numărului fictiv Z_{sol} . Folosind valorile Z_{H_2O} , Z_{AmB_n} și Z_{sol} , se trasează curba etalon.

— În partea a doua a graficului, se înscriu pe abscisă valorile lui Z_{sol} , iar pe ordonată concentrația soluțiilor folosite pentru stabilirea curbei etalon. Se unește apoi valoarea lui Z_{H_2O} de pe abscisa primei părți a graficului, cu valoarea lui Z_{AmB_n} , situată pe abscisa celei de a doua părți a graficului (fig. 5).

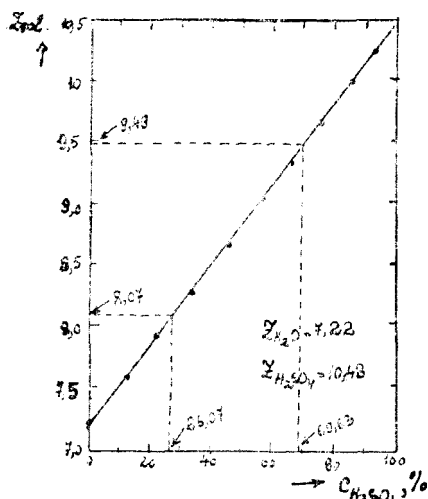


Fig. 4. Dependenta numărului de ordine fictiv Z_{sol} , de concentrația soluției, $C\%$.

de acid sulfuric pur, care au concentrația cuprinsă în limitele de la 0 — 100%, mai ales pentru faptul că numeroase laboratoare, cum sînt cele ale fabricilor de acid sulfuric, efectuează în mod continuu asemenea analize, pentru controlul procesului de fabricație.

1. Pentru trasarea curbei etalon, s-au folosit soluții de acid sulfuric chimic pur, de la fabrica de acid sulfuric din Năvodari, a căror concentrație este situată în limitele de concentrație de la 0 — 100%.

Concentrația acestei serii de soluții s-a stabilit pe cale volumetrică, titrînd acidul sulfuric cu hidroxid de sodiu 10^{-1} n, în prezență de roșu de metil ca indicator.

Densitatea acestei serii de soluții este cuprinsă în limitele de la 1,000 — 1,830.

S-au calculat valorile corespunzătoare pentru numărul de ordine fictiv Z_{sol} , la seria de soluții etalon, precum și produsul $\rho \cdot Z_{sol}$.

În continuare s-a determinat valoarea corespunzătoare a intensității radiației β reflectate și s-a calculat valoarea pătratului intensității radiației β reflectate, în puls/min., utilizîndu-se în acest scop un numărător nuclear „TESLA“, iar ca detector de radiații o baterie formată din trei contori Geiger-Müller, de tip STS-6. Ca sursă de radiații s-a utilizat izotopul ^{204}Tl , cu o activitate de cca. 10 mCi.

Aceste valori, se găsesc cuprinse în tab. 2.

Tabel 2

Mărimea intensității radiației β reflectate de către soluțiile etalon

Nr. crt.	Concentrația soluției, %	Densitatea ρ	Z_{sol}	$\rho \cdot Z_{sol}$	Λ^2 $n \cdot 10^4$, puls/min.	Λ^2 $n \cdot 10^8$, puls/min.
1	0,00	1,000	7,22	7,22	1,4457	2,090
2	11,46	1,076	7,580	8,156	1,6568	2,745
3	21,70	1,152	7,930	9,135	1,8632	3,471
4	32,86	1,240	8,290	10,279	2,1103	4,453
5	45,16	1,347	8,690	11,705	2,3562	5,551
6	55,73	1,453	9,037	13,129	2,5884	6,699
7	64,80	1,553	9,332	14,492	2,8254	8,082
8	75,00	1,669	9,665	16,130	2,9835	8,901
9	85,75	1,783	10,015	17,856	3,2191	10,362
10	93,14	1,823	10,246	18,730	3,3149	10,987

Reprezentînd grafic (fig. 3) valoarea lui Λ^2 ($n \cdot 10^8$ puls/min) în funcție de $\rho \cdot Z_{sol}$, se obține o dependență lineară. Panta dreptei are o valoare foarte mare, fapt care permite determinarea conținutului de acid sulfuric din soluție, cu o eroare mică.

În fig. 6 este reprezentată dependența intensității radiației β reflectate de densitatea soluțiilor analizate. De aici se vede că metoda se pretează și la determinarea, cu precizie satisfăcătoare, a densității soluțiilor de acid sulfuric. În fig. 7 se redă dependența simplă dintre intensitatea radiațiilor β reflectate și concentrația soluțiilor folosite. De aici se vede că unei diferențe de concentrație de cca. 61%, îi corespunde o diferență de 13 020 puls/min., ceea ce înseamnă că la 1% îi revin ~ 220 puls/min. Rezultă că este posibilă determinarea concentrației unei soluții necunoscute cu o eroare de $\pm 0,5\%$.

2. Pentru verificarea preciziei metodei, s-a trecut la analiza unei serii de soluții de acid sulfuric de concentrație necunoscută.

Datele obținute prin metoda reflexiei și prin analiza volumetrică, sînt trecute în tab. 3.

Tabel 3

Analiza unei serii de soluții de acid sulfuric de concentrație necunoscută, prin metoda reflexiei radiațiilor β

Nr. crt.	Λ puls/minut	Conținutul în H_2SO_4 %								
		Determinat volumetric %	Prin metoda reflexiei radiațiilor β							
			Calculat				Grafic			
		$\rho \cdot Z_{sol}$	ρ	Z_{sol}	C%	Eroare, %	C%	Eroare, %		
1	15946	8,93	7,92	1,056	7,50	8,58	-3,91	8,60	-3,69	
2	19622	25,78	9,55	1,183	8,07	25,90	+0,46	25,70	-0,31	
3	22254	37,64	10,86	1,283	8,46	37,80	+0,42	37,80	+0,42	
4	24837	49,65	12,30	1,392	8,83	49,38	-0,54	49,80	+0,30	
5	28966	69,62	15,25	1,606	9,49	69,63	+0,01	69,90	+0,40	

Se vede că rezultatele care se obțin prin metoda reflexiei radiațiilor β , atât cele obținute prin calcul cât și cele determinate pe cale grafică concordă foarte bine cu datele obținute prin analiză volumetrică în limitele

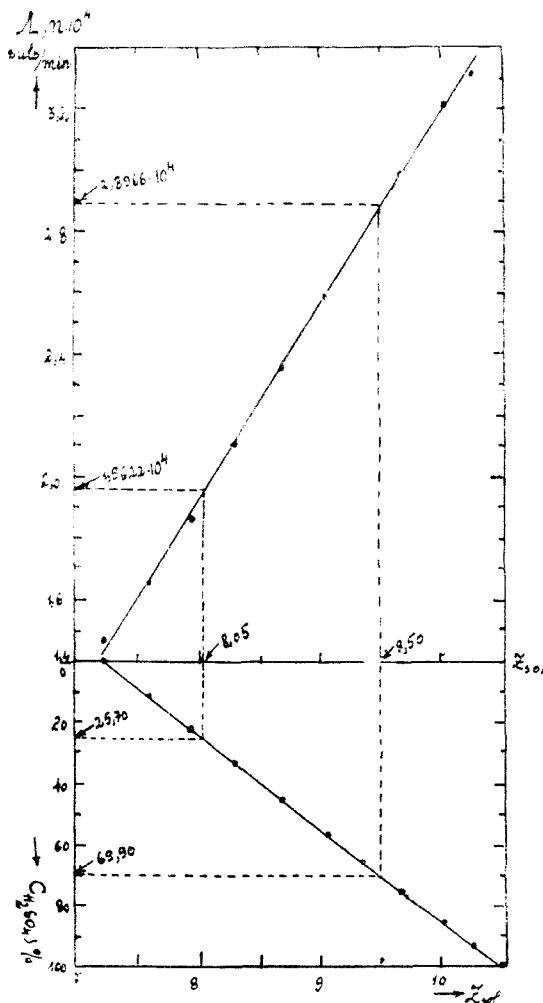


Fig. 5. Grafic pentru determinarea directă a concentrației soluției de analizat.

de concentrație 9–100%. În plus metoda oferă avantajul unei durate de lucru mult mai reduse și posibilitatea efectuării unui control continuu, al procesului de fabricație.

În concluzie, prin metoda reflexiei radiațiilor β , se poate determina:

1. Concentrația soluțiilor de acid sulfuric în limitele de concentrație de 9 — 100%, cu o precizie de $\pm 0,5\%$; durata unei analize fiind de 2—3 min.

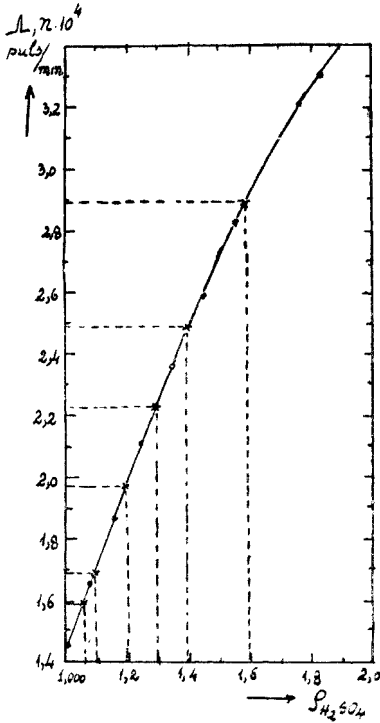


Fig. 6. Relația dintre densitatea soluției de analizat ρ sol. și intensitatea radiației β reflectate Λ (puls/min.).

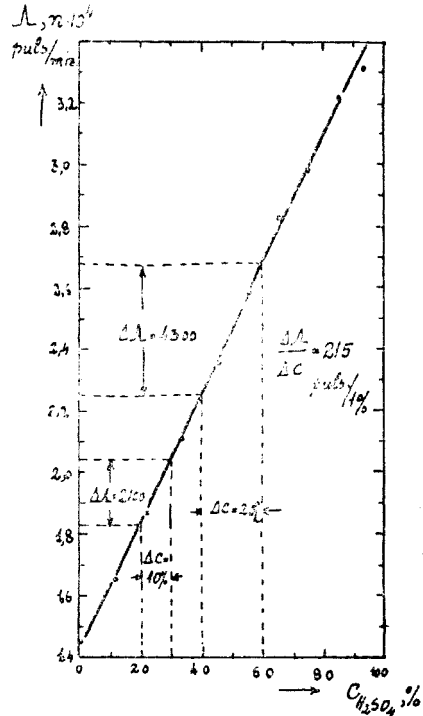


Fig. 7. Variația intensității radiației β reflectate Λ (puls/min.), în funcție de concentrația soluției $C\%$.

2. Cu o precizie satisfăcătoare, se poate determina și densitatea soluțiilor de acid sulfuric cuprinsă între limitele de 1,056 — 1,832.

3. Metoda permite efectuarea unui control continuu al procesului de fabricație.

BIBLIOGRAFIE

1. I. S. Kulikov, *Dissertația*, Inst. Stali, Moskva 1951.
2. N. A. Bogdanov, V. L. Ritblat, V. F. Funke și A. A. Juhovițkii, *Zbornik Trudov Inst. Stali, Moskva, 1955.*
3. N. A. Bogdanov și V. F. Funke, *Zavodskaya Lab.*, 2, 181 (1952).

4. V. B. Gaidadimov și I. I. Ilina, Trudi Komisii po Analit. Khim., **9** (12) 240 (1958).
5. V. B. Gaidadimov și I. I. Ilina, Zhur. Analit. Khim., **4**, 43 (1958).
6. R. Ripan, G. H. Marcu și G. H. Murgu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **7**, fasc. 1, 53 (1962).
7. G. H. Marcu și F. Buțurcă, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **7**, fasc. 2, 7 (1963).
8. L. Danqui și L. Quivy, J. Physique et du Radium, Avril, p. 320 (1956).
9. G. H. Marcu și G. H. Murgu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 107 (1963).
10. L. Joffe și K. Justus, J. Chem. Soc., **5**, 341 (1949).
11. K. Krompton, Materiali mejdunarodnoi konferenții, Geneva, nr. 12 (1955).
12. G. G. Jordan, *Priborostroenie*, Izd. AN SSSR, 1958, p. 223.
13. J. Kohl, Chem. Eng. Progr., **48**, 611 (1952).

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ β ИЗЛУЧЕНИЙ

(Резюме)

Разработан метод анализа растворов серной кислоты методом отражения β излучений. Метод позволяет определять концентрацию серной кислоты для растворов, концентрация которых находится в пределах 9-100% с ошибкой $\pm 0,5\%$.

На 1% серной кислоты приходится приблизит. 220 пульсаций/мин., что указывает на хорошую чувствительность метода.

Метод позволяет также быстро определить плотность растворов серной кислоты, находящейся в пределах 1,056—1,832.

Указанный метод можно применять для непрерывного контроля процесса производства серной кислоты.

THE ANALYSIS OF SULPHURIC ACID SOLUTIONS USING THE METHOD OF BACKSCATTERED β RADIATIONS

(Summary)

The authors worked out a method of analysing the sulphuric acid solutions using the method of the backscattered β radiations. This method permits the determination of the sulphuric acid concentration for solutions the concentration of which is between 9-100%, with an error of $\pm 0,5\%$.

For 1% sulphuric acid there are about 220 puls/min, showing a good efficiency of the method.

This method also permits the rapid determination of the density of sulphuric acid solutions between 1,065 — 1,832.

This method is also suited for a continual control in the process of producing the sulphuric acid.

STUDIUL FORMĂRII COMBINAȚIILOR COMPLEXE DE Am²⁴¹ ȘI Cm²⁴⁶ ÎN MEDIU DE ACID CITRIC PRIN ELECTRO- FOREZĂ PE HÎRTIE

de

GHEORGHE MARCU și KRYSZYNA SAMOCHOCKA*

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică a filialei din Cluj, a Academiei, din 11–12 decembrie
1964*

Într-o lucrare anterioară [1] s-au arătat rezultatele obținute cu ocazia studiului efectuat asupra formării combinațiilor complexe de Eu, Pm, Am și Cm în mediu de acid tartric. Continuînd seria acestor experiențe s-a urmărit formarea combinațiilor complexe tot cu ajutorul metodei de electroforeză pe hîrtie la Am²⁴¹ și Cm²⁴⁶ de astă dată în mediu de acid citric.

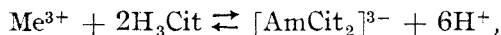
După cum se știe, acidul citric a fost primul formator de complecși întrebuițat la separarea pămînturilor rare prin cromatografie cu schimbători de ioni. A. V. Stepanov și V. P. Svedov [2] au determinat constantele de stabilitate ale complecșilor corespunzători de La, Ce, Nd, Pm, și Eu prin metoda electromigrației, lucrînd în mediu de acid citric $4,76 \cdot 10^{-3}$ M în domeniul de pH 3,62 – 2,46, cînd au constatat formarea complecșilor de tipul $[\text{Me}^{III} \text{Cit}_2]^{3-}$. Succesele obținute la separarea pămînturilor rare pe schimbători de ioni cu ajutorul acidului citric au determinat aplicarea acestor metode și asupra grupei elementelor transuraniene (trivalente) care s-au dovedit a se comporta foarte asemănător cu pămînturile rare. Astfel A. I. Moskvici, G. V. Halturin și A. D. Ghelman [3] au cercetat formarea complecșilor de Am(III) în soluții de acid citric pe cationit KU–2 în funcție de concentrația acidului și de pH. Rezultatele obținute au arătat că în soluții de acid citric 0,01 M la pH 1,8–3,3 se formează complecși de tipul $[\text{Am}(\text{H}_2\text{Cit})_3]^\circ$ cu constanta de nestabilitate $(5,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-9}$ (pentru $\mu \cong 1$), iar în soluții de concentrație $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ M în domeniul de pH 3,4 se formează complecși de tipul: $[\text{AmCit}]^0$ și $[\text{AmCit}_2]^{3-}$ cu constantele de nestabilitate $7,7 \cdot 10^{-8}$ respectiv $1,0 \cdot 10^{-14}$ (pentru $\mu \cong 1$).

Avînd în vedere rezultatele bune ce le furnizează metoda de analiză prin electroforeză pe hîrtie, în cazul în care se lucrează cu substanțe radio-

* Katedra Radiochemii, Univerzytet Warszawski, Polska.

active, am întreprins acest studiu sistematic cu scopul de a stabili valoarea constantelor de stabilitate ale compușilor de americiu și curiu în mediu de acid citric.

Principiul metodei. În condițiile în care s-au condus experiențele se formează compuși de americiu și curiu de tipul $[\text{MeCit}_2]^{3-}$ în urma reacției dintre acidul citric (H_3Cit) și azotații metalici respectivi după ecuația generală :



unde constanta de echilibru a reacției (K') este :

$$K' = \frac{[\text{MeCit}_2]^{3-} [\text{H}^+]^6}{[\text{Me}^{3+}] [\text{H}_3\text{Cit}]^2}$$

Aplicînd relația lui R. C o n s d e n, A. H. G o r d o n și A. P. M a r t i n [4] la sistemul studiat, așa cum s-a arătat în lucrarea anterioară [1], obținem relația :

$$\lg \frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u[\text{MeCit}_2]^{3-} - u} = \lg K' + 2\lg c + 6\text{pH},$$

unde u — reprezintă suma mobilităților electroforetice a ionilor complexați și necomplexați

$u_{\text{Me}^{3+}}$ — mobilitatea electroforetică a ionilor de Me^{3+}

$u[\text{MeCit}_2]^{3-}$ — mobilitatea electroforetică a ionilor complecși

$c = [\text{H}_3\text{Cit}]$

din care se poate calcula valoarea constantei de echilibru a reacției. În continuare aplicînd relația :

$$\lg \beta_N = \lg K' + N_p K_{H,A}$$

care ține seama de constanta de disociere a acidului citric ($\text{p}K_{H,A} = 13,2$) se calculează valoarea constantei de stabilitate ($\lg \beta_2$) a compușilor studiați.

Partea experimentală. Experiențele s-au efectuat cu o instalație în care hîrtia cromatografică Whatman Nr. 4 s-a depus între două plăci de sticlă răcite cu un curent de apă termostată la 22°C . S-a lucrat în mediu de acid citric $\sim 0,04$ M în domeniul de pH 2,0 — 8,5 reglat cu KOH la forță ionică $\mu \cong 0,4 \cdot \text{Am}^{241}$ și Cm^{246} s-au depus la centrul benzii cromatografice de dimensiuni 2×34 cm cu o micropipetă. Durata unei experiențe a fost de 30 de minute la diferența de potențial de ~ 925 V și ~ 4 mA. Deplasarea compușilor radioactivi s-a urmărit radiometric și s-a calculat în raport cu poziția glucozei ce s-a depus alături de preparatul radioactiv. Pe baza relației H. G. K u n k e l și A. T i s e l i u s [5] s-a calculat suma mobilităților electroforetice (u) în funcție de pH, rezultatele fiind înscrise în tabela I.

Interpretarea rezultatelor. Reprezentînd grafic suma mobilităților electroforetice în funcție de pH pentru cele două elemente studiate: americiu și curiu, s-au obținut curbele caracteristice formării compușilor complecși, prezentate în fig. 1—2. Din aceste curbe se constată că, în mediu puternic acid, americiul și curiul migrează spre catod, dovadă că în acest

Tabel 1

Migrarea și suma mobilităților electroforetice în acid citric 0,04 M la Am^{241} și Cm^{246} în funcție de pH la 925 V și 22°C

Nr. crt.	pH	Migrarea ionilor (d), cm		Suma mobilităților electroforetice, $\mu \cdot 10^{-4}, \text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
		Am^{241}	Cm^{246}	Am^{241}	Cm^{246}
1	2,00	-1,3	-1,3	-0,64	-0,64
2	2,40	-0,6	-0,3	-0,29	-0,14
3	3,00	+1,2	+1,6	+0,59	+0,79
4	3,40	+2,5	+2,5	+1,24	+1,24
5	3,90	+3,4	+3,6	+1,69	+1,79
6	4,90	+5,1	+5,0	+2,44	+2,43
7	5,40	+5,5	+5,6	+2,67	+2,72
8	6,00	+5,7	+6,5	+2,77	+3,15
9	6,70	+5,8	+6,6	+2,89	+3,20
10	7,00	+5,0	+6,9	+2,86	+3,35
11	8,50	+5,7	+7,0	+2,77	+3,40

domeniu ei există ca ioni pozitivi. Pe măsura ridicării pH-ului această migrare scade și de la $\text{pH} \geq 3$, ei încep să migreze în sens opus, spre anod, în urma formării de ioni complecși cu încărcare negativă de tipul $[\text{MeCit}_2]^{3-}$.

La americiu compușii cu acid citric au fost studiați și descriși în literatură, pe când la curiu nu au fost efectuate lucrări sistematice. De aceea din comportarea extrem de asemănătoare a curiului cu americiul, presupunem că în mediu de acid citric și curiul formează compuși de tipul $[\text{CmCit}_2]^{3-}$. După determinarea valorilor mobilităților electroforetice a ionilor participanți la reacție (tabela II) s-au trasat curbele de dependență

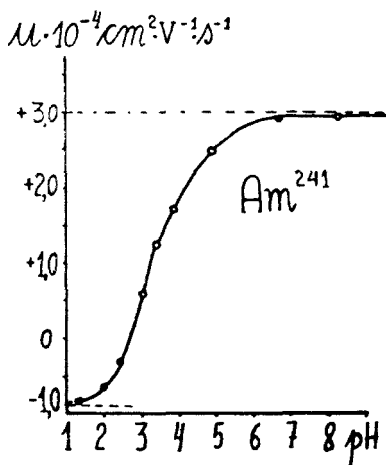


Fig. 1. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) la americiu în funcție de pH în mediu de acid citric 0,04 M.

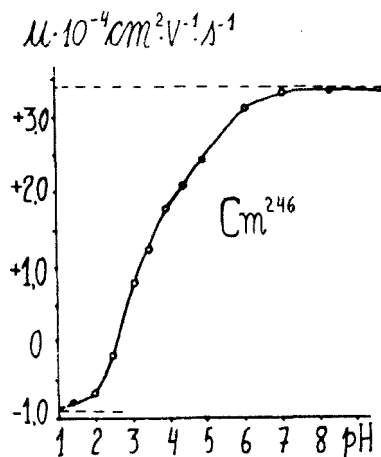


Fig. 2. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) la curiu în funcție de pH în mediu de acid citric 0,04 M.

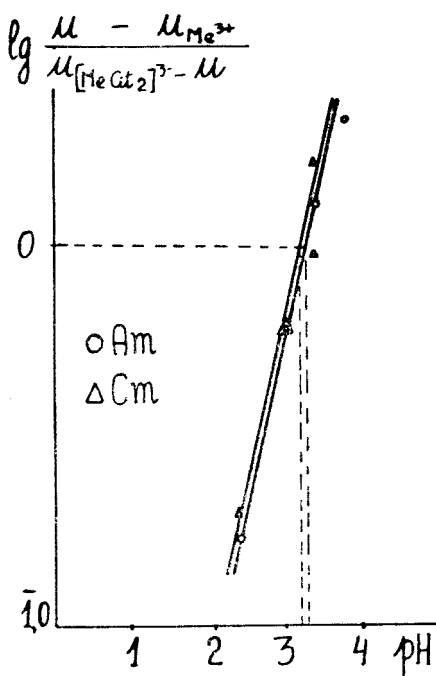


Fig. 3. Variația $\lg \frac{u - u_{Me^{3+}}}{u_{[MeCit_2]^{3-}} - u}$ în funcție de pH la americium și curium în mediu de acid citric 0,04 M.

$\lg \frac{u - u_{Me^{3+}}}{u_{[MeCit_2]^{3-}} - u}$ de pH, așa cum se poate vedea în fig. 3, pe baza valorilor din tabelul 3 și s-au calculat constantele de stabilitate ale compușilor studiați.

Din tabelul 4 se constată că cei doi compuși: $[AmCit_2]^{3-}$ și $[CmCit_2]^{3-}$ au aproape aceeași stabilitate, valoarea constantelor respective fiind: $\lg \beta_{2(Am)} = 9,66$ și $\lg \beta_{2(Cm)} = 10,26$.

Menționăm că lucrarea a fost efectuată la Institutul Unificat de Cercetări Nucleare de la Dubna (U.R.S.S.).

Concluzii. 1. S-a studiat pentru prima dată sistematic formarea complexilor de americium și curium în mediu de acid citric ~ 0,04 M prin electroforeză pe hîrtie și s-au calculat constantele de stabilitate ale compușilor de tipul: $[AmCit_2]^{3-}$ și $[CmCit_2]^{3-}$ ale căror valori sînt: $\lg \beta_{2(Am)} = 9,66$, respectiv $\lg \beta_{2(Cm)} = 10,26$.

Tabel 2

Valorile mobilităților electroforetice obținute grafic

Nr. crt.	Ionul	$u \cdot 10^{-4}, \text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	Am^{3+}	-0,85
2	Cm^{3+}	-0,85
3	$[AmCit_2]^{3-}$	+2,90
4	$[CmCit_2]^{3-}$	+3,40

Tabel 3

Valorile raportului $\frac{u - u_{Me^{3+}}}{u_{[MeCit_2]^{3-}} - u}$ în funcție de pH

Nr. crt.	pH	$\frac{u - u_{Me^{3+}}}{u_{[MeCit_2]^{3-}} - u}$	
		Am^{214}	Cm^{246}
1	2,4	0,17	0,20
2	3,0	0,62	0,62
3	3,4	1,24	0,96
4	3,9	2,10	1,63

Tabel 4

Valorile constantelor de stabilitate

Compusul studiat	Constanta de stabilitate		Constanta de nestabilitate
	$\lg \beta_2$	β_2	
$[\text{AmCit}_2]^{3-}$	9,66	$2,18 \cdot 10^{10}$	$4,58 \cdot 10^{-11}$
$[\text{CmCit}_2]^{3-}$	10,26	$5,49 \cdot 10^{11}$	$1,82 \cdot 10^{-12}$

2. S-au calculat mobilitățile electroforetice ale ionilor de americiu și curiu în mediu de acid citric $\sim 0,04$ M în domeniul de pH 2,0–8,5.

3. Comportarea curiului foarte asemănătoare cu a americiului ne-a determinat să presupunem în soluție existența ionilor de forma: $[\text{CmCit}_2]^{3-}$.

4. Totodată s-au calculat constantele de nestabilitate a compușilor studiați ale căror valori sînt: $K_{Am} = 4,58 \cdot 10^{-11}$ și $K_{Cm} = 1,82 \cdot 10^{-12}$.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10**, fasc. 2 (1965).
2. A. V. Stapanov și V. P. Svedov, Radiokhimiya, **1**, 668 (1959).
3. A. I. Moskvici, G. V. Halturin și A. D. Ghelman, Radiokhimiya, **4**, 162 (1962).
4. R. Condsen, A. H. Gordon și A. P. Martin, Biochem. J., **40**, 33 (1946).
5. H. G. Kunkel și A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Am²⁴¹ И Cm²⁴⁶ В СРЕДЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

(Резюме)

Авторами изучено образование комплексов америция и кюрия в среде лимонной кислоты $\sim 0,04$ M методом электрофореза на бумаге Whatman № 4. После установления электрофоретических подвижностей этих соединений при различных значениях pH для разности потенциалов ~ 925 в были определены константы стойкости соединений $[\text{AmCit}_2]^{3-}$ и $[\text{CmCit}_2]^{3-}$, значения которых следующие: $\lg \beta_2(\text{Am}) = 9,66$ и $\lg \beta_2(\text{Cm}) = 10,26$.

Из поведения кюрия, очень сходного с поведением америция, авторы вывели наличие в растворе ионов типа $[\text{CmCit}_2]^{3-}$.

Одновременно вычислены и константы нестойкости, значения которых следующие: $K_{Am} = 4,5 \cdot 10^{-11}$ и $K_{Cm} = 1,82 \cdot 10^{-12}$.

ON THE FORMATION OF COMPLEX COMBINATIONS OF Am^{241} AND Cm^{246} IN CITRIC ACID MEDIUM BY THE ELECTROPHORESIS ON PAPER

(S u m m a r y)

In the present paper the formation of americium and curium complexes in citric acid medium $\sim 0,04$ M by electrophoresis on Whatman paper No. 4 has been studied. The constants of stability in the case of $[\text{AmCit}_3]^{3-}$ and $[\text{CmCit}_3]^{3-}$ compounds, the values of which are $\lg\beta_2(\text{Am}) = 9,66$ and $\lg\beta_2(\text{Cm}) = 10,26$ were determined after establishing the electrophoretic mobilities of these compounds at various pH values for the potential difference of ~ 925 V.

The existence in the solution of the ions of $[\text{CmCit}_2]^{3-}$ form was deduced from the behaviour of curium which resembles americium.

At the same time, the constants of instability the values of which are: $K_{\text{Am}} = 4,5 \cdot 10^{-11}$ and $K_{\text{Cm}} = 1,82 \cdot 10^{-12}$ were calculated.

CONTRIBUȚII LA TITRAREA BIAMPEROMETRICĂ A VANADIULUI DIN OȚEL

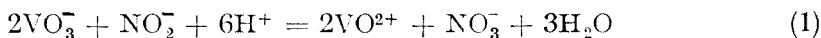
de

LADISLAU KÉKEDY și FRANCISC MAKKAY

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 17 dec. 1965

Căutînd să reproducem dozarea reductometrică bine cunoscută a vanadiului din oțeluri cu sare feroasă [1], folosind indicarea biamperometrică [2, 3, 4, 5, 6], am constatat că mărimea excesului de KNO_2 utilizat la reducerea permanganatului, în funcție de pH-ul soluției, influențează asupra preciziei determinării. După cum este bine cunoscut, înainte de titrare vanadiul (IV) este oxidat cu KMnO_4 la vanadiu (V) și excesul acestuia este redus cu KNO_2 . Excesul de KNO_2 este eliminat apoi cu uree. Majoritatea datelor din literatură nu țin cont de o eventuală interacțiune între V(V) și KNO_2 , de ex. [7, 8], sau chiar afirmă că în cazul titrării amintite „excesul de KMnO_4 poate fi distrus cu un număr mare de reducători dintre care ionul azotos este cel mai frecvent folosit, fără a reduce vanadiul pentavalent“ [9]. Pe de altă parte însă unii autori semnalează hotărît posibilitatea reducerii vanadiului (V) de către acidul azotos [7, 10], folosind chiar această reacție pentru titrarea permanganometrică a vanadiului (IV) rezultat [12,13].

Noi de asemenea am observat că în anumite condiții vanadiul (V) în mediu acid este redus de HNO_2 :



și că această reacție este principala sursă de erori negative constatate. Scopul acestei lucrări este de a stabili condițiile în care această reacție are loc, pentru a înlătura erorile pe care le cauzează.

O simplă privire asupra diagramelor de echilibru electrochimic (E în funcție de pH) ale sistemelor redox considerate ne arată posibilitatea unei asemenea reacții (fig. 1).

Diagrama a fost construită reprezentînd echilibrul electrochimic a sistemului V(V)/V(IV) [9, pag. 190] precum și ecuațiile

$$E_0 = 0,94 - 0,087 \text{ pH}$$

pentru sistemul $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ respectiv: $E_0 = 0,771$
 pentru sistemul $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ [11]; fără să se țină cont de descom-
 punerea acidului azotos.

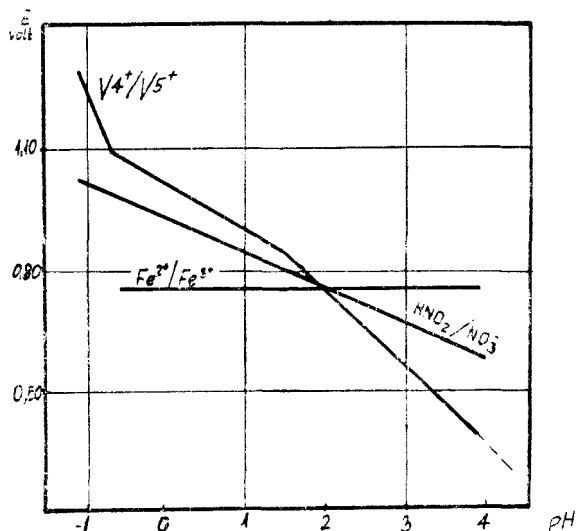


Fig. 1. Diagrama de echilibru electrochimic a sistemelor redox V(V)/V(IV); $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ respectiv Fe(III)/Fe(II).

Din fig. 1 se observă că la $\text{pH} < 1$ vanadiul (V) poate fi într-adevăr redus de HNO_2 și viteza reacției este cu atât mai mare, cu cât mediul este mai acid, respectiv concentrația acidului azotos este mai mare. Faptul că în condițiile amintite reacția (1) are loc într-adevăr, l-am dovedit pe cale spectrofotometrică și titrimetrică.

În fig. 2 sînt redat spectrele de absorbție ale sistemului $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_2$ în prezența diferitelor cantități de H_2SO_4 , precum și a unor soluții de V(V) și V(IV) pentru comparație. Din spectrele de absorbție se poate vedea clar, că în condițiile de concentrație date, la $\text{pH} < 1$, în prezența acidului azotos vanadiul nu mai este prezent în stare pentavalentă.

Pentru verificare s-a titrat metavanadatul de amoniu cu sare feroasă în prezența de cantități diferite de KNO_2 în acid sulfuric de diferite concentrații. Volumul final a fost cca 20 ml. Rezultatele sînt totalizate în tabelul 1. Se poate vedea că la concentrații mai mari de 1 – 2 n în acid sulfuric, reacția între V(V) și HNO_2 este deja suficient de rapidă, pentru a cauza erori negative la determinarea vanadiului (V). Aceasta înseamnă că la determinarea vanadiului din oțel în faza de reducere a excesului de KMnO_4 cu KNO_2 , aciditatea nu poate să depășească 1 – 2 n, iar excesul de KNO_2 (care va fi distrus cu carbamidă) trebuie să fie cât mai mic posibil.

Dat fiind că titrarea vanadiului se va indica biamprometric, reducerea excesului de KMnO_4 cu KNO_2 se poate urmări foarte comod tot pe aceas-

tă cale asigurând totodată, ca azotitul să nu ajungă în exces semnificativ. Aplicând electrozilor indicatori de platină o diferență de potențial $\Delta E = 350$ mV, curentul observat descrește cu descreșterea concentrației permanganatului, iar apariția excesului de KNO_2 este indicată de creșterea bruscă a curentului. După adăugare de uree excesul de KNO_2 este descompus și curentul indicator revine la valoarea lui minimă. În acest moment se poate începe titrarea cu sare feroasă (fig. 3).

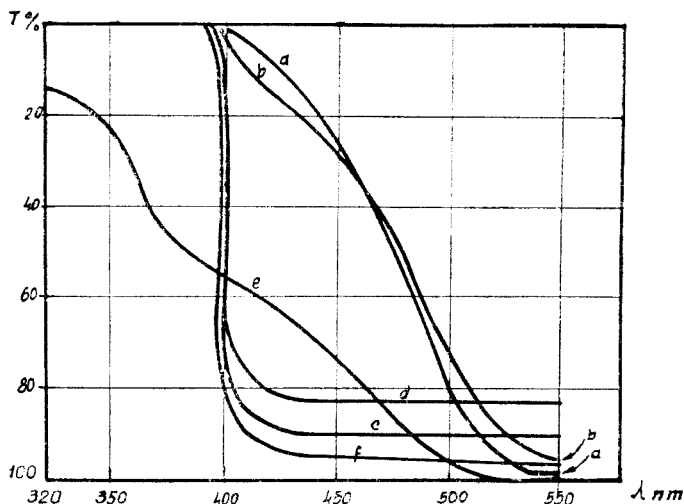


Fig. 2. Spectrele de absorbție ale amestecului de NH_4VO_3 $2 \cdot 10^{-3}$ m și KNO_2 0,05 m la diferite valori ale pH-ului (H_2SO_4), a) pH = 2; b) pH = 1; c) pH = 0; d) pH = -1 respectiv a unor soluții de V(V) și V(IV); e) $(VO_2)_2 \cdot O_4$ la pH = 2, f) $VOSO_4$ la pH = -0,3.

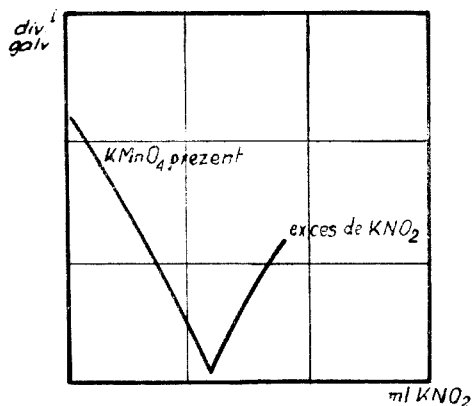


Fig. 3. Indicarea biampometrică a reducerii $KMnO_4$ cu KNO_2 .

Tabel 7

**Titarea vanadiului (V) cu Fe(II) 0,01 n în prezența cantităților diferite de KNO₂ (0,1 n),
în H₂SO₄ de diferite concentrații**

Vanadiu luat mg	Vanadiu găsit mg		
	KNO ₂ 2-3 picături	KNO ₂ 0,5 ml	KNO ₂ 1 ml
H ₂ SO ₄ 1 n			
2,63	2,63 2,63		2,58 2,60
H ₂ SO ₄ 2 n			
2,64	2,63 2,64 2,63 2,62 2,62 2,63		2,58 2,61 2,58
H ₂ SO ₄ 4 n			
2,64	2,58 2,61 2,60 2,59 2,61	2,49 2,47	2,39 2,37
H ₂ SO ₄ 10 n			
2,64	1,12 1,15		0,00 0,00

Condițiile de aciditate stabilite ca favorabile reducerii excesului de permanganat cu azotit în prezența vanadiului, nu sînt însă prielnice reacției de titrare. Reacția între (V) și Fe(II) este cu atît mai lentă cu cît pH-ul este mai mare, iar de la anumit pH ea devine așa de lentă, încît nu mai poate fi utilizată pentru titrare, mai ales în soluții diluate. Fenomenul s-a studiat tot cu ajutorul metodei biamprometrică. În fig. 4 sînt trecute curbele de titrare biamprometrică ale V(V) cu Fe(II) în diferite condiții de aciditate. S-a constatat că prezența acidului fosforic favorizează reacția, chiar și la pH-uri mai ridicate, evident prin complexarea Fe(III), prin mărirea capacității reducătoare a ionilor Fe(II). Curba 1 ne arată că la pH = 2 reacția între V(V) și Fe(II) este foarte lentă, astfel, Fe(II) ajunge în exces deja la începutul titrării. Viteza reacției se mărește însă considerabil în prezența acidului fosforic (curba 2). La un pH mai scăzut (pH = 1, curba 3) viteza de reacție între V(V) și Fe(II) este deja suficient de mare, Fe(II) ajunge în exces abia în jurul p.e. Totuși nu se obține o curbă de titrare normală decît în prezența acidului fosforic (curba 4), cînd în mod evident crește reversibilitatea sistemului V(V)/V(IV) (vezi fig. 5). Cu descreșterea pH-ului se obțin deja curbe de titrare normale, acestea de

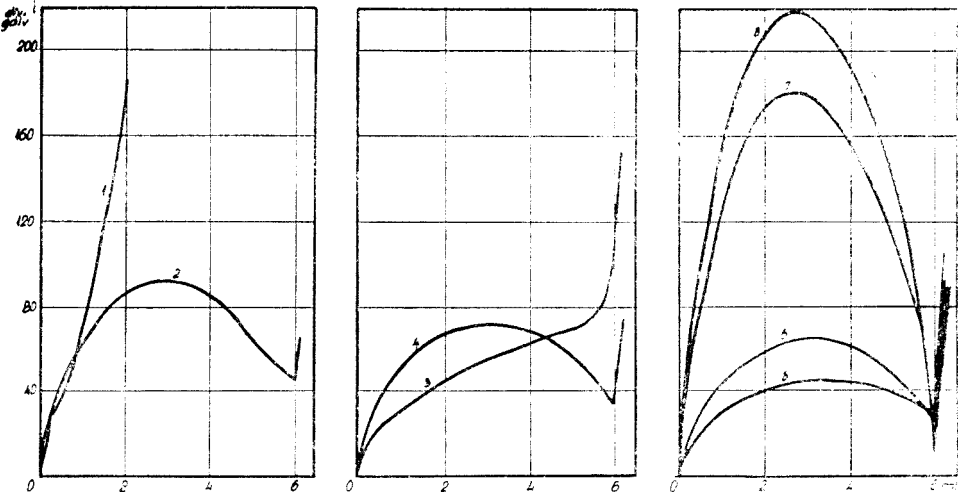


Fig. 4. Efectul pH-ului respectiv al acidului fosforic asupra vitezei de reacție dintre V(V) și Fe(II). Curbele de titrare biampometrice cu doi electrozi identici de Pt $\Delta E=350$ mV.

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1. pH = 2 (H_2SO_4) | 5. pH = 0 (H_2SO_4) |
| 2. idem + 0,2 ml H_3PO_4 (d = 1,75) | 6. idem + 0,2 ml H_3PO_4 |
| 3. pH = 1 (H_2SO_4) | 7. pH = -1 (H_2SO_4) |
| 4. idem + 0,2 ml H_3PO_4 . | 8. idem + 0,2 ml H_3PO_4 . |

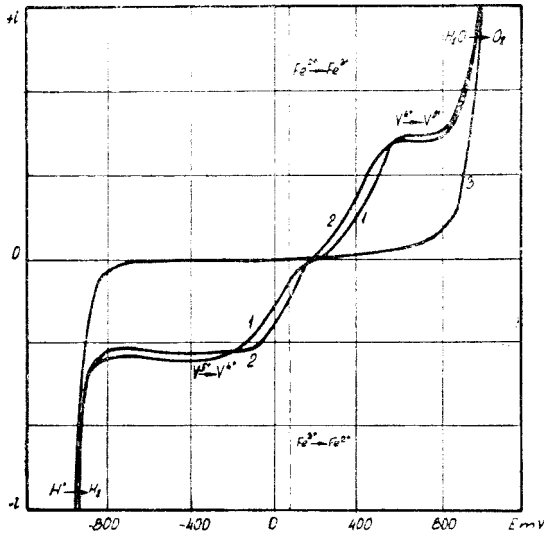


Fig. 5. Curba i-E a sistemului V(V)/V(IV), în H_2SO_4 10 n (electrod de platină staționar).

1. în absența acidului fosforic
2. în prezența acidului fosforic
3. soluția de bază (H_2SO_4 10 n) (idem și în prezența H_3PO_4)
4. sistemul Fe(III)/Fe(II) (din literatură).

asemenea sînt mai bine formate în prezența acidului fosforic (curbele 5, 6, 7, 8). Aceste explicații se bazează pe curbele i-E ale sistemului V(V)/V(IV) pe care le-am determinat cu ajutorul unui electrod de platină, în H_2SO_4 10 n (fig. 5).

Se indică deci, ca prima parte a determinării (inclusiv reducerea KMnO_4) să se efectueze la o aciditate mai scăzută (1 – 2 n), iar în titrarea

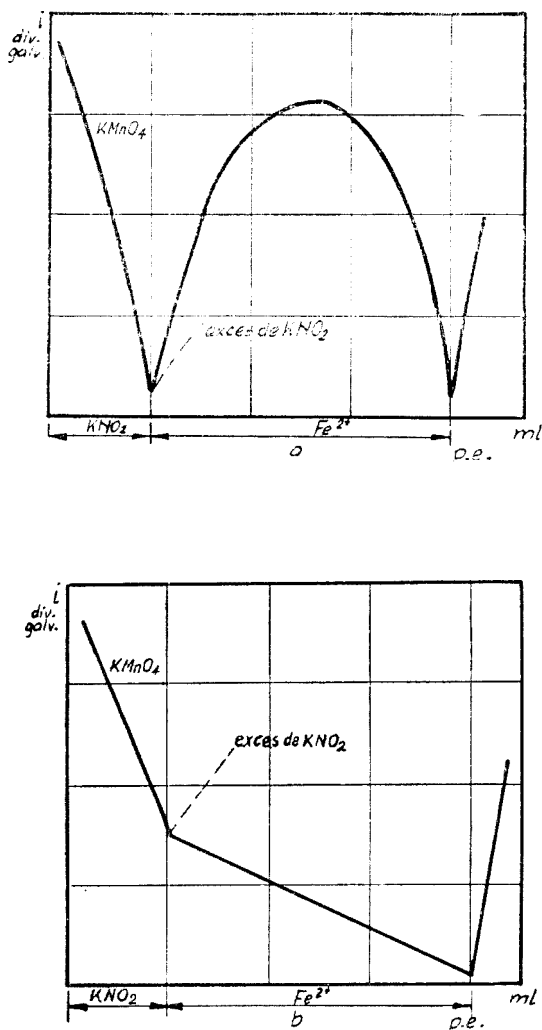


Fig. 6. Indicarea biamperometrică a reducerii excesului de KMnO_4 cu KNO_2 și a titrării vanadiului (V) cu Fe(II) .

- a) în mediu sulfuric
- b) în mediu clorhidric.

propriu-zisă la o aciditate mai ridicată (7 – 8 n) și în prezența acidului fosforic. Bazându-ne pe aceste considerente, am efectuat dozarea vanadiului dintr-o soluție a cărei compoziție reproducea compoziția unor oțeluri.

Modul de lucru. Soluției care conține V, Fe, Cr, Mo și W în cantitățile arătate în tabelul 2, i se adaugă H_2SO_4 pînă la o concentrație de aproximativ 1 n, 0,3 ml H_3PO_4 ($d = 1,75$), apoi o soluție de $KMnO_4$ 5% pînă la culoarea roz persistentă. Se așează doi electrozi de platină (suprafața cca 1 cm^2) cărora li se aplică o tensiune de polarizare de 350 mV. Excesul de $KMnO_4$ se reduce adăugînd picătură cu picătură o soluție de KNO_2 0,1 n. Soluția se agită și se observă deviațiile galvanometrului din circuit. Deviația inițială mare scade treptat, apoi începe să crească din nou. În acest moment se oprește adăugarea azotitului. Se introduc repede 0,2–0,3 g uree și după 5 minute de agitare se acidulează cu acid sulfuric 15 n pînă ce concentrația acidului sulfuric din soluție se ridică la cca 7–8 n. Apoi se adaugă 5–6 ml H_3PO_4 ($d = 1,75$) și se titrează cu o soluție de sare Mohr 0,01 n, folosind indicarea biampometrică. În cursul acestor operații indicațiile galvanometrului vor avea forma graficului reprezentat în fig. 6a.

Cîteva date obținute sînt trecute în tabelul 2.

Tabel 2

Dozarea vanadiului în prezența diferitelor elemente

Vanadiu luat mg	Fe	Cr	Mo	W	Vanadiu găsit mg	Eroare	
	adăugat mg					mg	%
1,20	200				1,19	-0,01	-0,83
					1,20	0,00	0,00
					1,20	0,00	0,00
					1,19	-0,01	-0,83
					1,20	0,00	0,00
2,39	200				2,38	-0,01	-0,42
					2,40	+0,01	+0,42
					2,40	+0,01	+0,42
					2,38	-0,01	-0,42
					2,40	+0,01	+0,42
3,59	200				3,60	+0,01	+0,28
					3,57	-0,02	-0,59
					3,60	+0,01	+0,28
					3,57	-0,02	-0,59
					3,60	+0,01	+0,28
4,79	200				4,79	0,00	0,00
					4,81	+0,02	+0,42
					4,79	0,00	0,00
					4,80	+0,01	+0,21
					4,80	+0,01	+0,21
1,20	200	10,00			1,20	0,00	0,00
					1,19	-0,01	-0,83
					1,20	0,00	0,00
					1,21	+0,01	+0,83
					1,20	0,00	0,00
2,39	200	1,25			2,39	0,00	0,00
					2,39	0,00	0,00
					5,00		
					2,38	-0,01	-0,42
					2,40	+0,01	+0,42
3,59	200	10,00			2,39	0,00	0,00
					3,60	+0,01	+0,28
					3,61	+0,02	+0,59
					3,60	+0,01	+0,28
					3,59	0,00	0,00
3,60	+0,01	+0,28					

Vanadiu luat mg	Fe	Cr	Mo	W	Vanadiu găsit mg	Eroare	
	adăugat mg					mg	%
2,80	160	10,0	2,5		2,81	+0,01	+0,35
					2,82	+0,02	+0,71
					2,81	+0,01	+0,35
					2,81	+0,01	+0,35
2,91	160	10,0	2,5		2,92	+0,01	+0,34
					2,91	0,00	0,00
					2,92	+0,01	+0,34
					2,91	0,00	0,00
2,80	160	10,0	2,5	40,0	2,78	+0,02	+0,71
					2,80	0,00	0,00
					2,81	+0,01	+0,35
					2,78	-0,02	-0,71
					2,80	0,00	0,00
					2,80	0,00	0,00
					2,81	+0,01	+0,35
					2,81	+0,01	+0,35
					2,80	0,00	0,00
					2,80	0,00	0,00
					2,80	0,00	0,00
					2,80	0,00	0,00
					2,79	-0,01	-0,35
					2,91	0,00	0,00
2,91	160	10,0	2,5	40,0	2,90	-0,01	-0,34
					2,91	0,00	0,00
					2,90	-0,01	-0,34
					2,91	0,00	0,00
					2,89	-0,02	-0,68
					2,92	+0,01	+0,34

Wolframul nu jenează sub o concentrație de 7–8 % în prezența cantității de acid fosforic indicate. În absența unei cantități suficiente de acid fosforic în cursul titrării se observă formarea unui precipitat. Cu creșterea cantității de wolfram (> 10% W) indicarea sfârșitului titrării devine din ce în ce mai puțin clară, dar rămâne posibilă prin mărirea sensibilității galvanometrului. Este indicat ca peste conținutul de 10 %, wolframul să fie în prealabil separat cu HCl. În acest caz, indicarea punctului de echivalență devine mult mai netă. În același timp în mediu clorhidric se schimbă și alura curbei de titrare (fig. 6 b), probabil din cauza descreșterii reversibilității sistemului V(V)/V(IV). Acest fenomen este încă sub investigație.

Concluzii. 1. În anumite condiții de aciditate și de concentrație, poate avea loc reacția redox $2\text{VO}_3^- + \text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ = 2\text{VO}^{2+} + \text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ care jenează dozarea reductometrică a vanadiului, când, în cursul dozării, excesul de KMnO_4 se reduce cu KNO_2 .

2. S-a stabilit experimental existența acestei reacții, demonstrând totodată că ea se poate elimina prin evitarea unui exces mare de KNO_2 și menținând aciditatea soluției sub 1–2n (H_2SO_4).

3. Reacția de titrare propriu-zisă este lentă în aceste condiții, ea este favorizată de un mediu sulfuric 7–8 normal, precum și de prezența concomitentă a acidului fosforic. După reducerea excesului de KMnO_4 , soluția trebuie deci încă acidulată.

4. Atît titrarea propriu-zisă, cît și reducerea excesului de KMnO_4 folosit la oxidarea vanadiului (IV), se pot indica biamperometric, evitînd astfel cu ușurință ca azotitul să ajungă în exces.

5. Metoda propusă a fost aplicată cu rezultate bune la dozarea vanadiului mai întîi în soluție sintetică, apoi în oțeluri (RW 180, W 85, etc). Metoda este mai expeditivă decît cea indicată în standardul existent care utilizează indicare potențiometrică și elimină sursa de eroare datorită reacției V(V) cu HNO_2 .

Dozarea vanadiului din oțel. Metoda A. (fără separarea wolframului) ($W < 10\%$). Cca 2,5 g oțel se dizolvă la cald în 60 ml de amestec de acid (I) (160 ml H_2SO_4 conc. + 80 ml H_3PO_4 conc. diluat la 1 litru), după dizolvare se oxidează cu 2–3 ml HNO_3 concentrat. Soluția se evaporă pînă la apariția fumurilor de anhidridă sulfurică. După răcire se reia cu cîtiva ml de apă, se mai adaugă 30 ml de amestec de acid (I) și se aduce la 250 ml.

25 ml din această soluție se oxidează cu KMnO_4 și se determină vanadiul după procedeul descris la modul de lucru.

Metoda B. (cu separarea prealabilă a wolframului) ($W > 10\%$). Se dizolvă cca 1 g oțel în 50 ml HCl dil (1:4), apoi se oxidează cu 2–3 ml HNO_3 concentrat. Soluția (cu $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ separat) se evaporă la sec. Reziduiul se fierbe cu 10 ml H_2SO_4 dil (1:5) pînă la solvirea sărurilor bazice de fier eventual separate. Se adaugă 30 ml de apă fierbinte, se fierbe puțin și precipitatul se filtrează pe hîrtie de filtru cantitativ (banda albăstră), se spală cu H_2SO_4 diluat. Filtratul se aduce la 100 ml și din 25 ml se dozează vanadiul ca mai înainte.

Titrul soluției de sare Mohr se verifică titrînd o soluție de bicromat 0,01 n acidulat cu H_2SO_4 , folosind indicare biamperometrică.

În cazul în care se urmărește și determinarea wolframului, precipitatul de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de pe filtru, spălat, se usucă, apoi se calcinează și se cîntărește WO_3 .

*

Exprimăm mulțumirile noastre și pe această cale, tovarășei chimistă Eva Paniti de la Uzinele „Unirea“ Cluj pentru executarea unor analize de oțeluri.

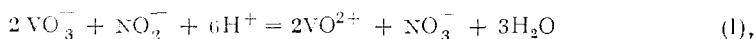
BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger, G. Matsuyama, *Volumetric Analysis*, Vol. III., Interscience Publ., New York, 1957, p. 607.
2. R. H. Gale, E. Mosher, *Analyt. Chem.* **22**, 942 (1950).
3. L. S. Studenskaia, O. A. Songhina, *Zavodskaiia Lab.* **26**, 1102 (1960).
4. K. G. Stone, H. G. Scholten, *Analyt. Chem.* **24**, 671 (1952).
5. O. A. Songhina, I. S. Savițkaia, *Zavodskaiia Lab.* **29**, 401 (1963).
6. D. Singh, A. Varma, *J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ.* **11**, 125. (1960–61) Ref. Zhur. Khim. 7D48 (1962).
7. A. J. Filenko, *Zhur. analit. Khim.* **19**, 709 (1964).
8. R. A. Lannoye, *Analyt. Chem.* **35**, 558 (1963).
9. H. R. Grady, *Vanadium*, în I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part. II. Vol. 8. Interscience Publ. New York, 1963, p. 223.
10. L. Erdey, *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*. Vol. II. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964, p. 565.
11. I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *Obiomnii analiz*, Tom. I. Goshimizdat, Moskva-Leningrad, 1950, p. 333.
12. I. Pais, L. Pataki, *Magyar Kém. Folyóirat*, **62**, 289 (1956).
13. L. Erdey, K. Vigh, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **11**, 73 (1957).

К ВОПРОСУ О БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ ВАНАДИЯ ИЗ СТАЛИ

(Р е з ю м е)

Замечено, что известное редуктометрическое титрование ванадия даёт слишком пониженные результаты, из-за реакции:



которая имеет место при восстановлении избытка KMnO_4 с помощью KNO_2 использованного при окислении ванадия (IV). На самом деле, диаграммы потенциал — pH соответствующих систем (рис. 1) указывают на возможность реакции (1), что было подтверждено титриметрическим путём (таблица 1) и при помощи спектрофотометрических исследований (рис. 2). Найдено, что реакцию (1) можно исключить, если избегать накопления KNO_2 в большом избытке, а также если кислотность раствора не превышает 1—2н. Однако в этой среде реакция титрования $\text{V(V)} + \text{Fe(II)}$ является слишком медленной и может быть ускорена, повышая кислотность раствора до 7—8 н в присутствии фосфорной кислоты. Конец реакции титрования, а также восстановление KMnO_4 с KNO_2 можно указать биамперометрическим путём ($E = 350\text{ мв}$), таким образом легко избегая накопления нитрита в избытке. Ванадий был определён из стали и синтетических растворов с хорошими результатами.

Методика работы. К раствору, содержащему V, Fe, Cr, Mo и W в количествах, показанных в таблице 2, добавляется H_2SO_4 до концентрации приблизит. 1 н, затем 0,3 мл H_3PO_4 ($d = 1,75$) и KMnO_4 5% до устойчивого розового цвета. Вставляются платиновые электроды и, применяя разность потенциалов $E = 350$ мв, избыток KMnO_4 восстанавливается, прибавляя по каплям раствор KNO_2 0,1 н до тех пор, пока убывающие отклонения гальванометра начинают опять повышаться. Быстро вводится 0,2—0,3 г мочевины и после 5 минут перемешивания подкисляется H_2SO_4 15 н до тех пор, пока концентрация серной кислоты из раствора повышается до приблизит. 7—8 н. После этого добавляется ещё 5—6 мл H_3PO_4 ($d = 1,75$) и титруется солью Мора 0,01 н, используя биамперометрический метод. Если присутствует свыше 10% вольфрама необходимо его предварительное выделение с HCl .

Определение ванадия из стали.

Метод А (без выделения вольфрама) ($W < 10\%$). Приблизит. 2,5 г стали растворяется при нагревании в 60 мл смеси кислоты (I) (160 мл концентрированной H_2SO_4 + 80 мл концентрированной H_3PO_4 , разбавленной до 1 л), после растворения окисляется с помощью 2—3 мл концентрированной HNO_3 . Раствор выпаривается до появления дыма ангидрида серной кислоты. После охлаждения добавляется несколько мл воды, затем 30 мл смеси кислоты (I) и разбавляется до 250 мл.

25 мл этого раствора окисляются с помощью KMnO_4 и определяется ванадий по методу, описанному в методике работы.

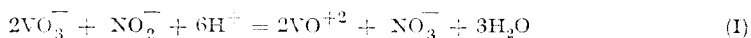
Метод Б (с предварительным выделением вольфрама) ($W > 10\%$). Растворяется приблизит. 1 г стали в 50 мл разбавленной HCl (1:4), затем окисляется 2—3 мл концентрированной HNO_3 . Раствор (с отделённым $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) выпаривается досуха. Остаток кипятится с помощью 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) до растворения основных солей железа, эвентуально выделённых. Прибавляется 30 мл горячей воды, всё кипятится немного и осадок отфильтровывается на количественной фильтровальной бумаге (синяя лента), промывается разбавленной H_2SO_4 и прокаливается при 800° (WO_3). Фильтрат разбавляется до 100 мл и из 25 мл определяется ванадий как указано выше.

Титр раствора соли Мора проверяется путём титрования раствора бихромата 0,01 н, подкислённого с помощью H_2SO_4 , используя биамперометрический метод.

CONTRIBUTIONS TO THE BIAMPEROMETRIC TITRATION OF VANADIUM IN STEEL

(Summary)

It has been observed that the known reductometric titration of vanadium yields too low results owing to the reaction



which occurs when the excess of KMnO_4 used for the oxidation of vanadium (IV) is reduced with KNO_2 . Actually the corresponding potential - pH diagrams of the systems involved (Fig. 1) show the possibility of the reaction (I), which was confirmed titrimetrically (table I) and with spectrophotometric investigations (Fig. 2). It has been concluded that reaction (I) can be minimized avoiding the great excess of KNO_2 and keeping the acidity below 1-2 N. But in this medium the titration reaction ($\text{V(V)} + \text{Fe(II)}$) is too slow and it must be accelerated by increasing the concentration of the acid to 7-8 N and by the simultaneous presence of phosphoric acid. Both the titration reaction and the reduction of the excess of KMnO_4 with KNO_2 can be indicated biamprometrically ($\Delta E = 350 \text{ mV}$) which enables the use of the KNO_2 in as small excess as possible. Vanadium in steel as well as in simulated solutions was determined with good results.

PROCEDURE. To the solution which contained V, Fe, Cr, Mo and W in the quantities showed on table 2, H_2SO_4 was added till approx. 1 N, then 0,3 ml H_3PO_4 (d = 1,75) and KMnO_4 5% till persistent pink colour. Two identical platinum electrodes were immersed, $\Delta E = 350 \text{ mV}$ applied and the excess of KMnO_4 was reduced by dropwise addition of KNO_2 0,1 N till the galvanometer deflections began to increase. Then 0,2 - 0,3 g urea was added and after 5 min of stirring the solution was brought to 7-8 N with H_2SO_4 15 N. Then 5-6 ml H_3PO_4 (d = 1,75) was added too. The solution was titrated with Mohr's salt 0,01 N using the same biamprometric indication. When tungsten is present in greater extent than 10% its previous separation with HCl is advisable.

Determination of Vanadium in Steel.

A. No previous separation of tungsten ($W < 10\%$). Approx. 2,5 g steel is dissolved by warming in acid mixture (I) (160 ml concentrated sulphuric acid + 80 ml concentrated phosphoric acid in a litre), then the solution is oxidized with 2-3 ml HNO_3 conc. and evaporated till the appearance of white fumes. - After cooling a few ml of water is added, then 30 ml of acid mixture (I) and the solution is diluted to 250 ml. An aliquot of 25 ml is oxidized with KMnO_4 and the vanadium is determined as described above.

B. Previous separation of tungsten ($W > 10\%$). Approx. 1 g steel is dissolved in 50 ml diluted HCl (1:4) then the solution is oxidized with 2-3 ml HNO_3 conc. and is evaporated (together with the separated $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) to dryness, 30 ml hot water is added to the residue, the mixture is boiled a few minutes then filtered through a fine porosity filter paper (blue ribbon). The precipitate is washed with diluted H_2SO_4 then ignited at 800°C and weight as WO_3 .

The filtrate is brought to 100 ml and in an aliquot of 25 ml the vanadium is determined according to method A.

The 0,01 N Mohr's salt solution was standardized with 0,01 N bichromate acidified with H_2SO_4 using biamprometric indication.

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XIX)*

Noi chelați cobaltici cu 1,2-ciclohexandiondioximă și cu naftilamine

de

Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI și LADISLAU SZOTYORI

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 17 dec. 1965.

Primele combinațiuni metalice ale dioximelor aliciclice au fost obținute de O. Wallach [1]. S-a constatat că 1,2-ciclohexandiondioxima și 1,2-ciclopentandiondioxima pot forma chelați de ordinul I și II cu unele metale tranziționale. Acest fapt a găsit o întrebuițare și în analiza chimică. S-au elaborat mai multe metode gravimetrice pentru dozarea nichelului și a paladiului, precum și metode amperometrice, colorimetrice pentru determinarea metalelor mai sus menționate [2-6].

La descrierea acestor metode analitice se amintește, că la dozarea nichelului în prezență de cobalt, soluția devine brună. Apariția acestei reacții de culoare nu jenează însă determinarea. Se poate presupune, că în aceste cazuri se formează chelați ai cobaltului în funcție de pH și de natura anionilor prezenți în soluție. Formarea unor astfel de combinațiuni analoge a fost pusă în evidență în cazul dimetilgloximei [7-9], furildioximei [10] și benzildioximei [11-12] cu gruparea funcțională :

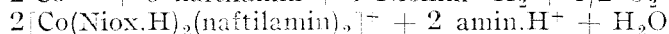
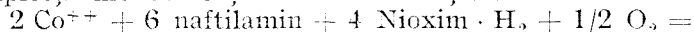
$\begin{array}{c} -C-C- \\ \quad \\ HO-N \quad N-OH \end{array}$	identică. Date referitoare la chelații cobaltului cu 1,2-ciclohexandiondioximă nu găsim în literatură, cu toate că și în acest caz se poate aștepta formarea unei serii de chelați de diferite tipuri (neelectroliți, acizi și baze complexe).
--	--

Acești complecși trebuie să prezinte anumite proprietăți fizico-chimice comune cu dimetilgloximații și benzildioximații analogi, dar se poate aștepta și la anumite abateri în ceea ce privește stabilitatea termică, solubilitatea în diferiți solvenți, culoarea, forma cristalină, etc.

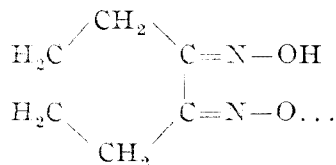
Am constatat că prin oxidarea sărurilor cobaltoase în prezență de 1,2-ciclohexandiondioximă și de amine aromatice se formează săruri complexe binare, ca și în cazul dimetilgloximei sau benzildioximei.

*Nota XVIII: R. Ripan, Cs. Várhelyi și B. Böhm, Anal. Ști. Univ. „Al. I. Cuza” Iași, Secț. I. 11, 15 (1965).

În lucrarea de față am folosit α - și β -naftilamină, ca partener aminic la sinteza chelaților. Folosind acetat de cobalt, 1,2-ciclohexandiondioximă și naftilamină într-un raport molar 1:2:3 la sinteză se formează cationi complecși monovalenți conform ecuației:



unde „Niox.H.” = gruparea 1,2-ciclohexandiondioximei (nioximei), legate în complex:



Formarea cationilor noi complecși: $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]^+$ s-a dovedit prin metoda preparativă, obținându-se 16 săruri din soluția acetaților respectivi printr-o serie de reacții de dublu schimb.

$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Y naftilamin})_2]\text{X}$, unde „X.” = Cl, Br, J, NCS, ClO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$, iar Y = α sau β

Sărurile formate cu α - și β -naftilamină sînt izomeri de poziție, care prezintă anumite diferențe în proprietăți fizico-chimice. Derivații α -naftilaminei au o culoare brună închisă, iar cei ai β -naftilaminei sînt galbeni. Spectrele lor de absorpție în UV sînt foarte asemănătoare cu cele ale dimetilgloximaților cobaltici. Spectrele IR ale combinațiilor $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$ arată că acești ioni complecși au un caracter net covalent.

Partea experimentală.

SINTEZA 1,2-CICLOHEXANDIONDIOXIMEI.**

2-Clor-ciclohexanona. [13] Printr-un amestec format din 294 g ciclohexanonă (3 moli) și 900 ml apă răcit cu gheață și apă și agitat puternic se trece un curent intens de clor, menținind temperatura amestecului între 20–50°C. Pentru a asigura absorbția clorului în cca 45 minute, se lucrează la o mică suprapresiune, trecind gazele ieșite din vasul de reacție printrocoloană de apă de cca 20 cm. (nu se recomandă folosirea unei supape de mercur). Clor-ciclohexanona se separă. Stratul apos se extrage cu eter, soluția se spală cu o soluție saturată de clorură de sodiu, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și apoi se distilează și se redistilează. P.F.₁₀ 77–80°. Randament: 271 g (68,4%).

1-2-ciclohexandiona [14]. Într-un balon cu trei gîuri, prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare, refrigerent ascendent și agitator electric se introduce 271 g 2-clor-ciclohexanonă și 2 000 ml apă. Amestecului agitat la 95° i se adaugă picurînd 1 200 g soluție de clorură ferică 50%. După primii ml, adăugarea clorurii ferice se continuă numai după ce soluția se decolorează. Spre sfîrșitul reacției soluția capătă o culoare verzuie închisă, iar apoi începe să se depună și o rășină pe peretele vasului. Pentru a evita scăderea randamentului în

**Deoarece obținerea 1,2-ciclohexandiondioximei este destul de dificilă, ținem să descriem din nou metoda dată în literatură, completînd-o cu observațiile proprii.

dicetonă, după apariția substanțelor rășinoase se întrerupe adăugarea clorurii ferice. După ce s-a răcit amestecul la 40°, i se adaugă 720 g sulfat de amoniu și se percolează cu eter timp de 10–15 ore. Soluția eterică se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea eterului reziduul se distilează în vid. P.f.₁₀ 67°. Randament 56 g (20 %).

1–2–Ciclohexandiondioxima [15] Se dizolvă 86,9 g clorhidrat de hidroxilamină în 300 ml apă cu gheață, se amestecă cu o soluție răcită de 70,1 g hidroxid de potasiu în 200 ml apă, iar apoi amestecului răcit i se adaugă 56 g 1,2–ciclohexandionă. Instantaneu sau după scurt timp precipită dioxima sub formă cristalină. Masa cristalină se filtrează, se spală cu apă și se usucă în exicator de vid. P.t. 185–187°C. Randament: 61 g (85,9 %).

PREPARAREA SOLUȚIEI DE $[Co(NIOXH)_2(NAFTILAMIN)_2]$ ACETAT.

Se dizolvă 5,6 g 1,2–ciclohexandiondioximă în 200 ml etanol 75%, se amestecă cu 8,4 g α - sau β -naftilamină, iar în continuare se adaugă 5,0 g $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$ în 50 ml apă. Amestecul soluțiilor se oxidează prin barbotare de aer timp de 8–10 ore. Soluția se colorează în brun închis. Apoi se adaugă etanol 75% pînă la un volum de 600 ml și se filtrează de produșii secundari.

Concentrația soluțiilor „A” și „B” este aproximativ de 3,33 – 3,33 milimoli $[Co(NioxH)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]$ acetat, respectiv $[Co(NioxH)_2\beta\text{-naftilamin})_2]$ acetat la un volum de 100 ml.

1. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]Cl$ (662,7)

Se obține din 1 millimol $[Co(NioxH)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]$ acetat în 30 ml etanol 75% și din 0,5 g NH_4Cl în 150 ml apă. Substanță microcristalină de culoare roșie-brună. Randament: 0,47 g (71%)

Analiză:	Găsit	Co 8,85 ,	N 12,68
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2]Cl$		Co 8,89 ,	N 12,68

2. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]Cl$ (662,7)

Sintează analogă cu cea a substanței precedente. Randament: 0,45 g (68%). Substanță microcristalină de culoare portocalie.

Analiză:	Găsit	Co 8,84 ,	N 12,40
	Calculat	Co 8,89 ,	N 12,68

3. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]Br$ (707,3)

Se dizolvă 1,1 g KBr în 100 ml etanol 70% și se amestecă cu 1 millimol $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]$ acetat în 30 ml soluție. Precipită în scurt timp o substanță cristalină de culoare roșie-brună. Ace subțiri mici. Randament: 0,60 g (84,8%)

Analiză:	Găsit	Co 8,25 ,	N 11,70
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2]Br$		Co 8,33 ,	N 11,88

4. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]Br$ (707,3)

Se obține din 30 ml soluție „B,, ca și substanța precedentă. Substanță aciculară de culoare galbenă-brună. Randament: 0,5 g (71%)

Analiză:	Găsit	Co 8,79 ,	N 11,95
	Calculat	Co 8,33 ,	N 11,88

5. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]J$ (754,3)

Se obține din 1,6 g KJ (10 milimoli) în 100 ml etanol 70% și din 30 ml soluția „A”. Ace mici, subțiri de culoare roșie. Randament: 0,60 g (79,2%)

Analiză:	Găsit	Co 7,15 ,	N 11,13
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2]J$		Co 7,81 ,	N 11,14

6. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]J$ (754,3)

Sintează analogă cu cea a substanței precedente. Precipitat microcristalin, de culoare galbenă-brună. Randament: 0,70g; (93%)

Analiză:	Găsit	Co 7,90 ,	N 11,26
	Calculat	Co 7,81 ,	N 11,14

7. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2] \cdot NCS$ (685,4)

Se obține din 30 ml soluție „A” cu un exces de NaCNS în etanol 50%. Ace foarte subțiri, mici de culoare brună.

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 8,50 ,	N 14,30
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2] \cdot NCS$	Calculat	Co 8,60 ,	N 14,30

8. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2] \cdot NCS$ (685,4)

Se obține din 30 ml soluție „B” cu un exces de NaCNS în etanol 50%. Substanță microcristalină de culoare portocalie.

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 8,40 ,	N 14,25
	Calculat	Co 8,60 ,	N 14,30

9. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]ClO_4$ (726,7)

Se obține din 30 ml soluție „A”, și din 200 ml acid percloric 2,5%. Lamele subțiri de culoare brun-roșcată. Randament: 0,55g (75,6%)

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 8,01 ,	N 11,83
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2]ClO_4$	Calculat	Co 8,11 ,	N 11,56

10. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2]ClO_4$ (726,7)

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Randament: 0,60 g (82%). Substanță microcristalină de culoare brună deschisă.

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 8,08 ,	N 11,40
	Calculat	Co 8,11 ,	N 11,56

11. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (922,3)

Se dizolvă 1,0 g sare Erdmann în 200 ml apă și se amestecă cu 30 ml din soluția „A”. Precipită instantaneu o substanță microcristalină de culoare roșie-brună. Randament: 0,73 g (79,1%)

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 12,73 ,	N 18,52
Calculat pentru $[[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	Calculat	Co 12,78 ,	N 18,22

12. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (922,3)

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Precipitat microcristalin de culoare portocalie. Randament: 0,76 g (82%)

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 12,85,	N 18,33
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	Calculat	Co 12,78 ,	N 18,22

13. $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (1060,9)

2,5 millimoli $[Co(Niox \cdot H)_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]$ acetat se diluează cu apă pînă la un volum de 500 ml și se adaugă 2,5 millimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. După 1–2 ore se filtrează un precipitat microcristalin de culoare brun-roșcată. Randament: 0,75 g (28,3%)

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,04 ,	N 15,70
Calculat pentru $[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2][Co(C^3H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Calculat	Co 11,11 ,	N 15,85

14. $[Co(Niox \cdot H)_2(\beta\text{-naftilamin})_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (1060,9)

Se prepară în mod analog cu combinația precedentă. Randament: 0,7 g (26,4 %). Substanță microcristalină de culoare galben-brună.

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,08 ,	N 15,84
	Calculat	Co 11,11 ,	N 15,85

15. $[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (1008,5)

Se prepară 2,5 millimoli de $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ din $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_2]$ și din dimetilgloximă în 200 ml etanol 40% și se adaugă 30 ml din soluția „A”. Se formează o substanță cristalină aciculară de culoare brună.

Analiză :	Găsit	Co 11,50 ,	N 16,85
Calculat pentru	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$	Co 11,69	N 16,67

16. $[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (1008,5)

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Agregate de cristale mici, neuniforme de culoare portocalie.

Analiză :	Găsit	Co 11,54 ,	N 16,79
Calculat		Co 11,69 ,	N 16,67

MĂSURĂTORI SPECTROSCOPICE. După cum am menționat, chelații de maisus formați cu α naftilamină au o culoare brun-roșcată, iar derivații β -naftilaminei au o culoare galbenă portocalie. Ambele grupe de combinațiuni prezintă 4 benzi de absorbție în partea vizibilă și ultravioletă a spectrului. (Fig. 1).

$[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$:

λ_1 m μ : 500_i, log ϵ_1 : 3,25, λ_2 m μ : 410,
log ϵ_2 : 3,77, λ_3 m μ : 310_i, log ϵ_3 : 3,86,
 λ_4 m μ : 255, log ϵ_4 : 4,26.

$[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$:

λ_1 m μ : 520_i, log ϵ : 2,62, λ_2 m μ : 400_i, log ϵ_2 : 3,80,
 λ_3 m μ : 320_i, log ϵ_3 : 3,94, λ_4 m μ : 235_i, log ϵ_4 : 4,74

„i” punct de inflexiune

În fig. 2 și 3 sînt reprezentate spectrele IR ale $[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Br}$ și $[\text{Co}(\text{Niox} \cdot \text{H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Br}$, obținute cu un spectrofotometru UR Carl Zeiss Jena, folosind tehnica discului de bromură de potasiu.

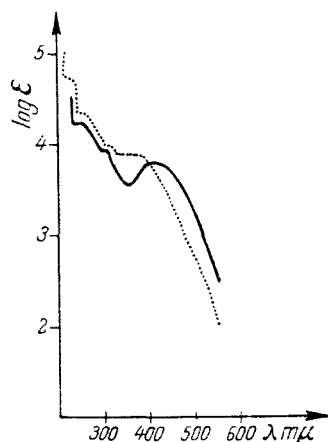


Fig. 1. Curbele de absorbție în vizibil și ultraviolet ale combinațiilor :

— $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$
 $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$

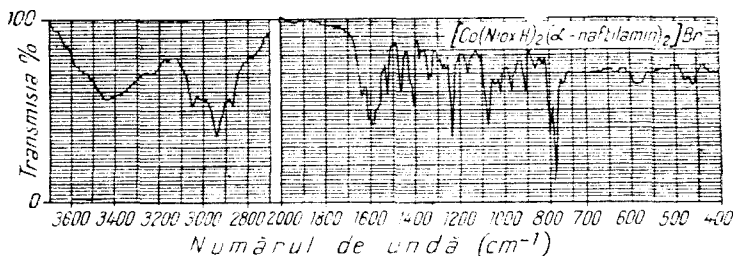


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR al combinației $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$.

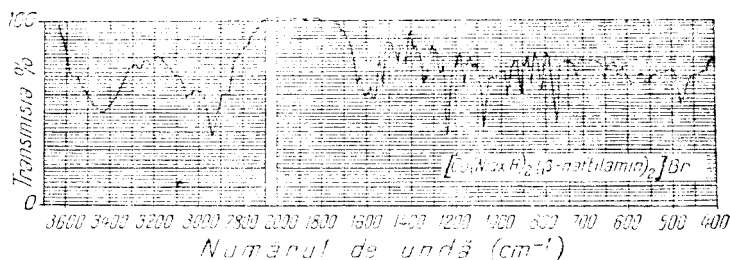


Fig. 3. Spectrul de absorbție în IR al combinației $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Cl}$.

Atribuirea benzilor de absorbție la diferite moduri de vibrație a fost efectuată pe baza datelor din literatură. Dintre benzile aflate în regiunile examinate am identificat doar următoarele:

$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{Br}$	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{Br}$
γNH_2 865 m	850 i
γOH 971 m	972 m
$\nu\text{N}-\text{O}$ 1079 fi	1078 fi
$\nu\text{N}-\text{OH}$ 1237 fi	1236 fi
$\nu\text{C}-\text{N}$ (amin) 1380 s	1370 s
$\delta\alpha\text{NH}_2$ 1344 m	1342 m
δsNH_2 1524 fi	1525 fi
$\nu\text{C}=\text{N}$ (oxim) 1565 m	1570 m
$\nu\text{C}=\text{C}$ 1605 m	1605 m
$\nu\text{N}-\text{H}$ 3240 m	3220 m
3160 m	3270 m

Valorile frecvențelor de vibrații $\nu\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}=\text{N}$ și $\nu\text{N}-\text{O}$, arată că substanțele examinate au un caracter covalent.

În comparație cu spectrele IR ale dimetilglioximaților cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, la care vibrațiile $\nu\text{N}-\text{O}$ apar la 1240 cm^{-1}

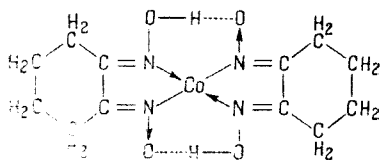


Fig. 4. Structura planară a grupării bis-1,2-ciclohexandiondioximato-cobaltice cu două legături de hidrogen intramoleculare.

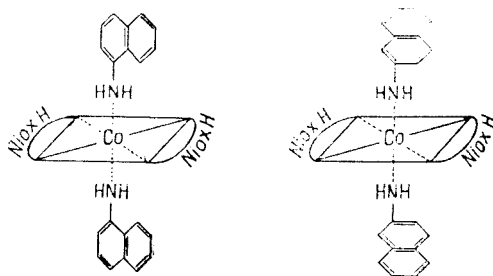


Fig. 5. Structura probabilă a ionilor: $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]^+$.

și la 1090 cm^{-1} , la derivații analogi ai 1,2-ciclohexandiondioximei se observă anumite deplasări.

Se poate presupune că gruparea $\text{Co}(\text{Niox.H})_2$ ocupă planul ecuatorial al modelului octaedric și are 2 legături de hidrogen intramoleculare (fig. 4). Din această cauză cationii $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]^+$ trebuie să aibă o structură geometrică „trans”. (fig. 5).

BIBLIOGRAFIE

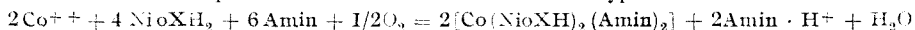
1. O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **414**, 318 (1918).
2. O. Wallach și A. Weisenborn, Liebigs Ann. Chem. **437**, 148 (1924).
3. R. C. Voter și C. V. Banks, Analyt. Chem **21**, 1320 (1949).
4. C. V. Banks și K. Byrd, Analyt. Chim. Acta, **10**, 129 (1954).
5. J. Matthews și H. Diehl, Jowa State Coll. J. Sci., **23**, 279 (1949).
6. V. M. Peshkova și Z. A. Gallai, Zhur. analyt. Khim. **7**, 152 (1962).
7. K. Burger și J. Ruff, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41**, 75, (1964).
8. K. Burger, J. Ruff și F. Ruff, J. Inorg. Nuclear Chem. **27**, 179 (1965).
8. K. Burger, J. Ruff și F. Ruff, Magyar Kém. Polyóirat, **70**, 394 (1964).
10. P. Spacu, M. Brezeanu, D. Roman-Văcărescu, Anal. Ști. Univ. „I. C. Parhon” București, **12**, 63(1963).
11. A. V. Ablov și G. P. Sîrzova, Zhur. neorg. Khim., **7**, 2066 (1962).
12. G. P. Sîrzova și V. Z. Filipp, Uciomie Zapiski, **68**, 24 (1964).
13. M. S. Newmann, M. D. Farbman și H. Hipsher, Org. Synth, **25**, 22 (1945).
14. Matuo Murakami și Yasahide Yukawa, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. **16**, 217 (1959), Chem. Abstr. **54**, 22.405 (1960).
15. E. G. Rauh, G. F. Smith, C. V. Banks și H. Diehl, J. Org. Chem. **10**, 199 (1945).

O α — ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XIX)

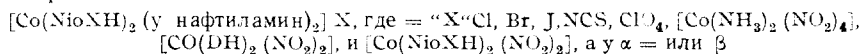
Новые кобальтовые хелаты с 1,2-циклогександиондioxимом и нафталинами

(Резюме)

Авторы разработали общий метод синтеза бинарных солей бис-1,2-циклогександиоксимато-днaмин-кобальтового типа: $[\text{Co}(\text{Ni oxH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, где „NioxH” — группировка 1,2-циклогександиондioxима: $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$, а „Amin” — различные ароматические и гетероциклические амины. Эти хелаты образуются окислением солей двухвалентного кобальта в присутствии 1,2-циклогександиондioxима и соответствующего амина в молярном отношении 1:2:3, согласно уравнению:



В работе описан синтез 16 новых комплексных солей:



Оба ряда веществ, образованных с α — и β -нафталином, являются изомерами положения, которые различаются в отношении их растворимости, кристаллической формы и цвета.

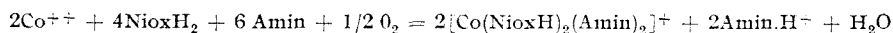
Их спектры поглощения в УФ области сходны со спектрами поглощения кобальтовых диметилглиоксиматов.

Смещение полос поглощения в ИК области, характерных для $\nu\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$ колебаний комплексов $[\text{Co}(\text{Ni oxH})_2(\text{нафталин})_2]\text{Br}$ по сравнению с некоординированным α — или β -нафталином, соответственно 1,2-циклогександиондioxимом, подтверждает их ковалентный характер.

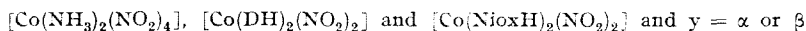
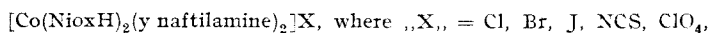
ON THE α -DIOXIME COMPLEXES OF THE TRANSITIONAL METALS (XIX)*New Cobaltic Chelates with 1,2 Cyclohexanedionedioxime and with Naphthylamines*

(S u m m a r y)

The authors have worked out a general method for the synthesis of the binary salts of the bis-1,2-cyclohexanedione-dioximato-diamine-cobaltic type: $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, where "NioxH" represents the grouping 1,2-cyclohexandione-dioxime $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, and "Amin" = various aromatic and heterocyclic amines. These chelates are formed by the oxidation of cobaltous salts in the presence of 1,2-cyclohexandione-dioxime and of the respective amine in a molar ratio 1:2:3 according to the equation:



The synthesis of 16 new complex salts has been described:



The two series of substances formed with α and β -naphthylamine are position isomers. They differ from one another as regard their solubility, their crystalline form, their colour.

Their absorption spectra in UV are similar to those of cobaltic dimethylglyoxime-complexes.

The shifting of the absorption bands in IR characteristic of the vibrations $\nu\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$ of the complexes $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{naftilamine})_2]\text{Cl}$ towards unco-ordinated α and β naphthylamine, 1,2 cyclohexandione-dioxime, respectively — confirms their covalent character.

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XX)*

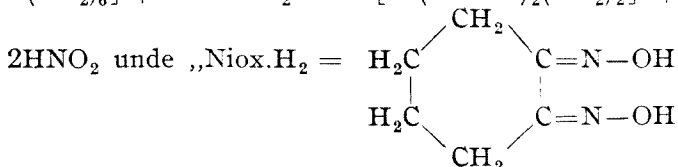
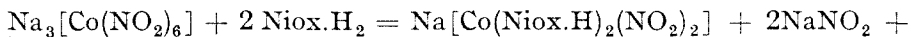
Noi derivați ai acidului hidrogen-bis-nioximato-dinitro-cobaltiat

de

Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI și IOSIF EDLER

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 17 dec. 1965

Sarea de sodiu a acidului complex monobazic hidrogen-bis-nioximato-dinitro-cobaltiat: $\text{H}[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$ se formează din sarea lui Bilman: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ sub acțiunea nioximei (1,2-ciclohexandiondioximei) dintr-o soluție apoasă-alcoolică [1].



Acidul complex sus-menționat poate fi eliberat din această sare cu ajutorul schimbătorilor de ioni (Amberlit IR 120, sau Dowex 50 W în formă RH sau prin tratare cu acid clorhidric.

Caracteristicile energetice (rază termochimică, potențialul ionic) ale ionului $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ au valori aproape identice cu cele ale ionului bis-dimetilgloximato-dinitro-cobaltiat: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ [2]. Din această cauză se poate aștepta la o analogie în reacțiile lor chimice. Într-adevăr ambii acizi formează săruri greu solubile cu unele metale tranziționale ca Ag, Tl, Hg, cu complecșii diacido-tetramin-cobaltici (ca de exemplu cis- și trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$). Precipitatele cele mai caracteristice se formează prin interacțiunea acestor acizi cu cationi monovalenți de tipul bis-dimetilgloximato-diamin-cobaltic: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$.

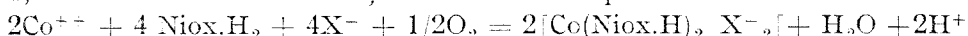
În lucrarea de față se descrie sinteza a 17 săruri noi complexe de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$, unde „Amin“ = anilină, o-, m-

*Nota XIX, vezi lucrarea precedentă din acest număr.

și p-toluidină, o- și p- anisidină, o-fenetidină, o- și p- etil-anilină, 4-amino-m-xilenă, p-clor-anilină, p-brom-anilină, m-amino-fenol, m-toluilendiamină, α - și β -naftilamină și benzilamină.

Obținerea acestor săruri frumos cristaline confirmă monobazicitatea anionului nou complex. Sărurile formate cu amine izomere de poziție, sînt la fel izomeri de poziție, cu proprietăți chimice foarte asemănătoare. În multe cazuri se observă însă abateri în ceea ce privește forma cristalină, nuanța culorii, solubilitatea în apă, etc. În afară de $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$ se cunosc și alți acizi, derivați ai dimetilgloximei, în care grupele NO_2 sînt înlocuite cu Cl, Br, J, NCS sau NCSe: $H[Co(DH)_2Cl_2]$, $H[Co(DH)_2Br_2]$, $H[Co(DH)_2J_2]$, $H[Co(DH)_2(NCS)_2]$, etc. [3—5].

După observațiile noastre acizii corespunzători, formați cu 1,2-ciclohexandiondioximă: $H[Co(Niox.H)_2(NCS)_2]$, $H[Co(Niox.H)_2J_2]$, $H[Co(Niox.H)_2Br_2]$ se pot obține prin oxidarea sărurilor cobaltoase în prezență de 1,2-ciclohexandiondioximă și de anionii respectivi:



Studiul acestor noi acizi complecși va constitui subiectul unor cercetări în viitor.

Partea experimentală.

PREPARAREA SOLUȚIEI DE $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$.

Se dizolvă 20,2 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ și 14,2 g 1,2-ciclohexandiondioximă în 150 ml apă și se ține pe o baie de apă timp de 2—3 ore. Culoarea soluției devine brună închisă și se degajă NO_2 . Apoi se diluează cu apă pînă la 500 ml și se filtrează. Concentrația soluției: 0,1 mol/lit $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$.

1. $[Co(DH)_2(anilin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (908,6).

Se dizolvă 2,5 milimoli $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$ în 25 ml apă și se adaugă 5 milimoli de dimetilgloximă și 7,5 milimoli de anilină în 150 ml etanol. Amestecul soluțiilor se oxidează prin barbotarea unui curent de aer timp de 4—5 ore. Apoi se diluează cu apă pînă la 500 ml, se filtrează și se amestecă cu 2,5 milimoli de $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. După 2—3 ore se filtrează o substanță cristalină de culoare brună. Se spală de 3—4 ori cu cîte 10 ml apă și se usucă la aer. Lamele romboedrice neregulate. Randament: 1,3 g (57,2%).

Analiză:	Găsit	Co 12,44 ,	N 18,79
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_6H_5-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,97 ,	N 18,50

2. $[Co(DH)_2(o-toluidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (936,7).

Se prepară 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(o-toluidin)_2]$ acetat prin oxidarea unui amestec format din 2,5 milimoli $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$, 5 milimoli dimetilgloximă și 7,5 milimoli o-toluidină în 200 ml etanol 75%. [7]. Soluția diluată la 500 ml cu apă se amestecă cu 2,5 milimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Se formează o substanță cristalină de culoare galben-brună. Aspectul microscopic: prisme alungite, subțiri de culoare galbenă. Randament: 1,2 g (51,2%).

Analiză:	Găsit	Co 12,58 ,	N 17,83
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3-C_6H_4-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,58 ,	N 17,94

3. $[Co(DH)_2(m-toluidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (936,7).

Se obține în mod analog cu substanța precedentă. Cristale lamelare neregulate de culoare aurie. Randament: 1,6 g (68,4%)

Analiză:	Găsit	Co 12,60 ,	N 17,80
	Calculat	Co 12,58 ,	N 17,94

4. $[Co(DH)_2(p-toluidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (936,7).

Sinteză analogă cu cea a izomerului „orto„. Randament 1,1 g (47%) Prisme neregulate strălucitoare de culoare galben-brună.

Analiză	Găsit	Co 12,66 ,	N 17,83
	Calculat	Co 12,58 ,	N 17,94

5. $[Co(DH)_2(o-anisidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (968,7)

Se prepară 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(o-anisidin)_2]$ acetat [8] din 2,5 milimoli $Co(CH_3 - COO)_2$, 5 milimoli dimetilgloximă și 7,5 milimoli $o-anisidin$ în 120 ml etanol 75%. Amestecul se oxidează cu aer, apoi se adaugă 2,5 milimoli de $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă.

A doua zi se filtrează o substanță cristalină. Dendrite și agregate de prisme scurte sub formă de stea. Substanța este mult mai solubilă în apă decât derivații anilinei și toluindinelor. Randament: 0,7 g (29%).

Analiză:	Găsit	Co 12,22 ,	N 17,24
	Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_6H_5O - C_6H_4 - NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,17	N 17,35

6. $[Co(DH)_2(p-anisidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (968,7).

Sinteză analogă cu cea a izomerului „orto“. Prisme mari, regulate de culoare brună. Randament: 0,7 g (29%)

Analiză:	Găsit	Co 12,39 ,	N 17,74
	Calculat	Co 12,17 ,	N 17,35

7. $[Co(DH)_2(o-fenetidin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (996,8)

Se prepară 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(o-fenetidin)_2]$ acetat după metoda generală descrisă la combinația 1/ și se diluează cu apă pînă la un volum de 500 ml și se amestecă cu 2,5 milimoli de $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. După 2-3 ore se filtrează o masă cristalină. Lamele subțiri, lungi, neuniforme de culoare galbenă. Randament: 1,9 g (76%).

Analiză:	Găsit	Co 11,54 ,	N 17,04
	Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5O - C_6H_4 - NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 11,83 ,	N 16,86

8. $[Co(DH)_2(o-etil-anilin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (964,8).

Se obține la fel printr-o reacție de dublu schimb dintr-o soluție de 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(o-etil-anilin)_2]$ acetat în 500 ml etanol 25% și din 2,5 milimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Dendrite de culoare galben-verzuie. Randament: 1,7 g (70,5%).

Analiză:	Găsit	Co 12,43 ,	N 17,42
	Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_2H_5 - C_6H_4 - NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,22 ,	N 17,42

9. $[Co(DH)_2(p-etil-anilin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (964,8)

Sinteză analogă cu cea a izomerului „orto“. Cristale lamelare romboedrice de culoare galbenă-brună. Randament: 1,3 g (54%).

Analiză:	Găsit	Co 12,43 ,	N 17,41
	Calculat	Co 12,22 ,	N 17,42

10. $[Co(DH)_2(4-amino-m-xilen)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (964,8)

Se obține din 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(4-amino-m-xilen)_2]$ acetat [9] în 250 ml etanol 40% și din 2,5 milimoli $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Prisme scurte și subțiri de culoare brună. Randament: 1,7 g (70,5%).

Analiză:	Găsit	Co 12,16 ,	N 17,61
	Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3)_2(C_6H_3 - NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,22 ,	N 17,42

11. $[Co(DH)_2(p-clor-anilin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (977,6).

Se obține din 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(p-clor-anilin)_2]$ acetat și din 2,5 milimoli $Na[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ în 1 000 ml etanol 20%. Agregate de cristale mici, aciculare de culoare maro. Randament: 1,0g (41 %).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,55 ,	N 17,11
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(Cl-C_6H_4-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,06 ,	N 17,20

12. $[Co(DH)_2(p-brom-anilin)_2][Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ (1066,4).

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Prisme subțiri, mici de culoare brună. Randament: 1,1g (40%).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,20 ,	N 15,90
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(Br-C_6H_4-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 11,05 ,	N 15,77

13. $[Co(DH)_2(m-amino-fenol)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (940,7).

Se obține din 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(m-amino-fenol)_2]$ acetat în 500 ml etanol 25% și din 2,5 milimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Lamele subțiri, romboedrice de culoare galbenă. Randament: 1,5 g (63,8%).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 12,30 ,	N 17,91
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(H_2N-C_6H_4-OH)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,53 ,	N 17,87

14. $[Co(DH)_2(m-toluilendiamin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (966,8)

Se formează dintr-o soluție de 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(m-toluilendiamin)_2]$ acetat în 500 ml etanol 25% și din 2,5 milimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Prisme lungi, neregulate de culoare brună. Randament: 0,9 g (37,2%).

<i>Analiză:</i>	Găsit:	Co 12,10 ,	N 20,32
Calculat pentru:	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3-C_6H_3(NH_2)_2)[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,19 ,	N 20,28

15. $[Co(DH)_2(\alpha-naftilamin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (1008,8).

Se obține din 2,5 milimoli $[Co(DH)_2(\alpha-naftilamin)_2]$ acetat în 1 000 ml etanol 10% și din 2,5 milimoli $Na[Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ în 25 ml apă. Substanță microcristalină de culoare roșie-brună. Randament: 1,25 g (49,6%).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,58 ,	N 16,63
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 11,69 ,	N 16,66

16. $[Co(DH)_2(\beta-naftilamin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (1008,8).

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Dendrite mici de culoare galbenă-portocalie. Randament: 1,65 g (65%).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 11,92 ,	N 16,92
Calculat		Co 11,69 ,	N 16,66

17. $[Co(DH)_2(benzilamin)_2][Co(Niox \cdot H)_2(NO_2)_2]$ (936,7).

Se obține după metoda generală de sinteză descrisă la substanța I. Lamele neuniforme de culoare galbenă. Randament: 0,35 g (15,6%).

<i>Analiză:</i>	Găsit	Co 12,59 ,	N 18,34
Calculat pentru	$[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_6H_5-CH_2-NH_2)_2][Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$	Co 12,58 ,	N 17,94

Sărurile complexe de mai sus se dizolvă destul de bine în etanol. Solubilitatea lor în apă este mai redusă și este influențată de natura aminelor organice coordonate la cobalt. Cei mai ușor solubili sînt derivații benzilaminei, toluilendiaminei și m-amino-fenolului. Solubilitatea cea mai redusă o au complecșii formații cu α -și β -naftilamină.

În afară de sărurile descrise de mai sus s-au executat și o serie de alte reacții de dublu schimb cu $Na[Co(Niox.H)_2(NO_2)_2] \cdot 0,1$ mol și cu soluțiile concentrate ale sărurilor simple și complexe trecute în tabelul I. Precipitatele cristaline obținute pe această cale nu s-au analizat.

Tabel 1

Reacția $Na[Co(Niox.H)_2(NO_2)_2]$ cu diferiți ioni metalici simpli și complecși

Reactivul	Rezultatul reacției
KCl	Cristale aciculare de culoare galbenă
CsCl	Precipitat microcristalin
AgNO ₃	Precipitat microcristalin de culoare brună
CuSO ₄	Prisme romboedrice mari, de culoare maro
Zn(acetat) ₂	Prisme lungi, trigonale de culoare galbenă
CdSO ₄ , CoSO ₄	—
FeSO ₄ , MnSO ₄ , NiSO ₄	—
[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	Prisme hexagonale de culoare brună-neagră
[Zn(NH ₃) ₄]SO ₄	Cristale aciculare, strălucitoare, galbene
AlCl ₃ , FeCl ₃	—
Cr(acetat) ₃	—
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	—
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Cl ₃	—
(Co(en) ₃)Cl ₃	—
[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]Cl	—
[Co(en) ₂ CO ₃]Cl	—
[Ag(NH ₃) ₂]Cl	Prisme scurte romboedrice, galbene

Cationii trivalenți nu precipită anionul complex $[Co(Niox.H)_2(NO_2)_2]^-$ din soluții apoase. Cationii bivalenți formează precipitate cu acest reactiv numai din soluții concentrate după 1/2—2 zile. Din cauza acestui fapt acidul $H[Co(Niox.H)_2(NO_2)_2]$ nu poate fi folosit ca reactiv în analiza gravimetrică, spre deosebire de alți acizi monobazici de tipul tetraacidodiaminic: acidul lui Reinecke, acidul lui Erdmann.

Proprietățile $H[Co(Niox.H)_2(NO_2)_2]$ sînt foarte asemănătoare cu cele ale $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$ [2].

BIBLIOGRAFIE

1. Cs. Várhelyi și L. Szotyori, Rev. Roumaine Chim. **10**, 1049 (1965)
2. A. Ciugaev, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2226 (1908).
3. A. V. Ablov și G. P. Sîrzova, Zhur. obshchei Khim, **25**, 1304 (1955).
4. A. V. Ablov și G. P. Sîrzova, Zhur. neorg. Khim, **1**, 687 (1950).

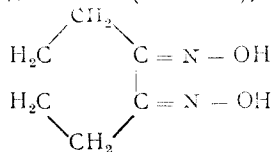
5. A. V. Ablov şi N. M. Samush, Doklady Akad. Nauk SSSR, **133**, 1327 (1960).
6. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, **7**, 151 (1940).
7. J. Nakatsuka şi H. Iinuma, Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 630 (1934).
8. R. Ripan, Cs. Várhelyi şi I. Simon, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 123 (1963).
9. R. Ripan, Cs. Várhelyi şi Gh. Popan, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **9**, fasc. 2, 63 (1964).

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XX)

Новые производные водород-бис-ниоксимато-динитро-кобальтовой кислоты

(Резюме)

Получена натриевая соль водород-бис-ниоксимато-динитро-кобальтовой кислоты: $\text{H}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$, где „NioxH“ = группировка 1,2-циклогександион-диоксима (ниоксима), координированная к металлу:



Соль: $\text{Na}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ образуется из $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ под действием 1,2-циклогександиондиоксима в водных растворах при температуре 70–80°C. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NioxH}_2 = \text{Na}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2] + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_2$.

Из водного раствора этой соли получилось 17 комплексных солей посредством ряда реакций двойного обмена с бис-диметилглиноксимато-диамино-кобальтовыми катионами: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$, где „Amin“ = анилини, о-м- и п-толуидин, о- и п-анизидин, о-фенетидин, о- и п-этил-анилин, 4-амино-м-ксилол, п-хлор-анилин, п-бром-анилин, м-аминофенол, м-толулендиамин, α - и β -нафтиламин и бензиламин. Получение этих хорошо кристаллизованных солей подтверждает моноосновность кислоты $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$, а также состав комплексного аниона. Соли, образованные с аминами, изомерами положения, также являются изомерами положения.

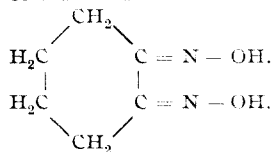
Их растворимость в воде зависит от природы органических аминов, координированных к кобальту. Наиболее легко растворяются производные бензиламина, толулендиамин и мета-аминофенола. Наименьшую растворимость проявляют комплексы, образованные с нафтиламинами.

ON THE α DIOXIME COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS (XX)

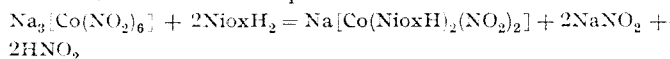
New Derivatives of Hydrogen-bis-Nioximato-Dinitro-Cobaltate Acid

(Summary)

We have obtained the sodium salt of hydrogen-bis-nioximato-dinitro-cobaltate acid: $\text{H}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ where „NioxH,“ = the grouping 1,2-cyclohexanedione-dioxime (nioxime) co-ordinated to the metal:



The salt $\text{Na}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ was formed from $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ under the action of 1,2-cyclohexanedione-dioxime in aqueous solutions, at 70–80°C temperature.



From its aqueous solution 17 complex salts have been prepared. They were obtained by a series of double exchange reactions with bis-dimethyl-glyoxime diamine-cobaltics.

complex-cations: $[Co(DH)_2(Amin)_2]$. $[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$, where "Amin" = aniline, o,m and p-toluidine, o- and p-anisidine, o-phenetidinc, o-and p-ethyl-aniline, 4-amino-m-xylene, p-chlor-aniline, p-brom-aniline, m-amino-phenol, m-tolulenediamine, α -and β -naphthylamine, and benzylamine. The obtaining of these crystalline salts confirms the monobasicity of $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ acid as well as the composition of the complex anion. The salts formed with position isomer amines are isomers of position too.

Their solubility in water is influenced by the character of organic amines co-ordinated with the cobalt. The derivatives of benzylamine, tolulenediamine and meta-amino-phenol are the most soluble. The most reduced solubility belongs to the compounds formed with naphthylamine.

OXIDAREA PARȚIALĂ A METANULUI PRIN ÎNȚIERE CU OZON (III)

Încercări făcute cu un ozonizor confecționat din sticlă „Rasotherm“

de

GÉZA J. KULCSÁR și IOAN VODNÁR

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 22 iunie 1965

Lucrările din domeniul oxidării hidrocarburilor (în fază gazoasă) [1, 2, 3, 4, 5] accentuează în mod deosebit acțiunea peretelui vasului de reacție asupra reacțiilor în lanț care au loc la aceste oxidări. În prima noastră lucrare din această serie [6] am studiat oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon în celula unui ozonizor confecționat din cuarț, iar comunicarea de față cuprinde rezultatele obținute într-un ozonizor confecționat din sticlă „Rasotherm“.

Aparatura folosită la aceste încercări a funcționat după același principiu ca și aparatura prezentată în lucrarea indicată mai sus, de asemenea și metodele analitice aplicate au fost aceleași.

Prezentarea rezultatelor. S-au executat trei serii de experiențe: cu amestecuri de diferite compoziții și cu aproape același debit 1—35,5% O_2 , 64,5% CH_4 și debit de gaz 5,963 l/h; 2—38,2% O_2 , 61,8% CH_4 , debit de gaz 5,724 l/h; 3—50,0% O_2 , 50,0% CH_4 și debit de gaz 4,702 l/h. În vasul de reacție tensiunea curentului electric a variat între 7,28 și 10,92 kV.

Datele experimentale obținute în ozonizor din sticlă „Rasotherm“ sînt cuprinse în tabelele 1, 2 și 3, iar dependențele existente între tensiunea de ozonizare, concentrația în oxigen a amestecului metan — oxigen și producția reacțiilor sînt ilustrate în fig. 1, 2, 3, 4 și 5. Dintre curbele de pe diagrame, — cu excepția fig. 3 — curba 1 reprezintă valorile corespunzătoare primei serii de experiențe, curba 2 — seriei a doua și curba 3 — seriei a treia de experiențe.

La cele trei serii de experiențe, în gazele care au trecut prin cîmpul electric de tensiune înaltă, concentrația ozonului este proporțională cu concentrația inițială de oxigen în amestec și crește liniar cu tensiunea de ozonizare (fig. 1).

Tabel 1

Oxidarea amestecului 64,5% CH₄ și 35,5% O₂ în funcție de tensiunea de ozonizare.
Debit 5,96 l/h

Tensiunea de ozonizare, în kV	Ozon, în mg-echiv/l	Peroxizi, în mg-echiv/l	Aciditate, în mg-echiv/l	CH ₂ O, în mg-echiv/l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, în %
7,28	0,043	0,56	0,09	0,022	0,079
8,01	0,051	0,76	0,13	0,027	0,092
8,74	0,061	0,85	0,17	0,027	0,094
9,46	0,070	1,02	0,20	0,028	0,098
10,19	0,076	1,05	0,230	0,029	0,102
10,92	0,080	1,10	0,29	0,034	0,117

Tabel 2

Oxidarea amestecului 61,8% CH₄ și 38,2% O₂ în funcție de tensiunea de ozonizare.
Debit 5,72,l/h

Tensiunea de ozonizare, în kV	Ozon, în mg-echiv/l	Peroxizi, în mg-echiv/l	Aciditate, în mg-echiv/l	CH ₂ O, în mg-echiv/l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, în %
7,28	0,046	0,67	0,11	0,025	0,090
8,01	0,059	0,80	0,14	0,026	0,094
8,74	0,070	0,90	0,17	0,027	0,098
9,46	0,088	0,97	0,24	0,030	0,110
10,19	0,093	1,04	0,26	0,038	0,137
10,92	0,100	1,10	0,30	0,040	0,145

Tabel 3

Oxidarea amestecului 50% CH₄ și 50% O₂ în funcție de tensiunea de ozonizare.
Debit 4,70 l/h

Tensiunea de ozonizare, în kV	Ozon, în mg-echiv/l	Peroxizi, în mg-echiv/l	Aciditate, în mg-echiv/l	CH ₂ O, în mg-echiv/l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, în %
7,38	0,082	0,29	0,085	0,0118	0,105
8,01	0,116	0,33	0,135	0,0122	0,109
8,74	0,136	0,37	0,231	0,0133	0,118
9,46	0,149	0,51	0,240	0,0155	0,138
10,19	0,163	0,93	0,290	0,0176	0,157
10,92	0,182	1,28	0,340	0,0224	0,200

Datele referitoare la conversia metanului în formaldehidă (fig. 2) arată o dependență asemănătoare, cu diferența că pînă la o tensiune de circa 9000 V gradul de conversie crește aproape liniar, iar peste această valoare crește panta curbei. Pe baza schemei de oxidare a metanului, propus de S e m e n o v [7], s-ar putea explica acest fenomen prin faptul că în cîmpuri electrice de tensiune înaltă pe de o parte crește concentrația biradicalului \dot{O} , iar pe de altă parte, condițiile existente favorizează conversia radicalului de metilperoxid în formaldehidă, conform reacției:

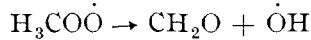


Fig. 3 ilustrează legătura existentă dintre gradul de conversie al metanului în formaldehidă și conținutul în oxigen al amestecului.

Cu creșterea concentrației oxigenului și în funcție de tensiunea de ozonizare, crește aciditatea și echivalentul de peroxid în produsele reacției (fig. 4 și 5).

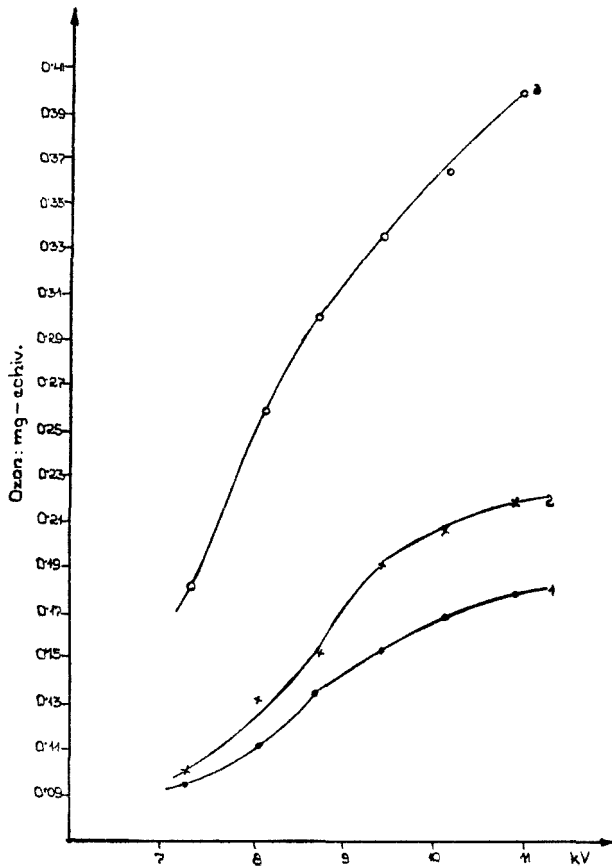


Fig. 1. Concentrația ozonului (în mg-equiv/l), în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV).

Raporturile dintre formaldehidă, acizi și peroxizii formați pe de o parte și conținutul în ozon pe de altă parte, sînt redată în fig. 6, 7 și 8, în funcție de tensiunea de ozonizare, la concentrații de oxigen de 35,5%, 38,2% și 50,0%.

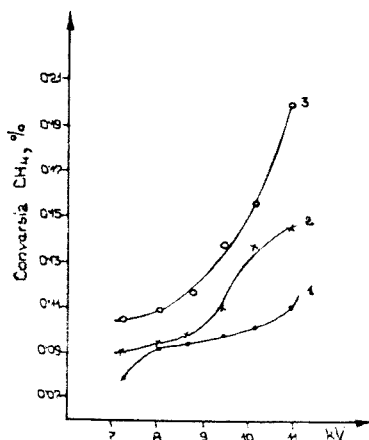


Fig. 2. Conversia CH₄ în CH₂O (în %) în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV).

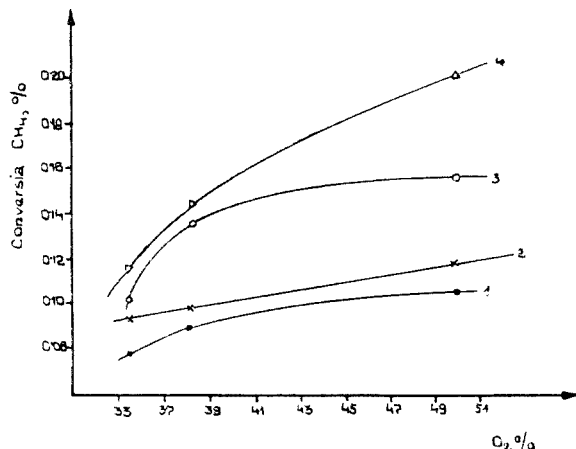
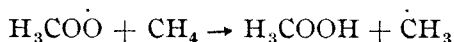
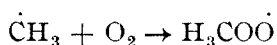
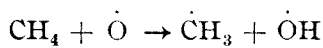


Fig. 3. Gradul de conversie în formaldehidă în funcție de conținutul de oxigen al amestecului gazos. Curba: 1 — 7,28 kV; 2 — 8,74 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 10,92 kV.

În aceste trei figuri curbele nr. 1 reprezintă raportul $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$, curbele nr. 2 raportul $\frac{[\text{acizi}]}{[\text{O}_3]}$ și curbele nr. 3 raportul $\frac{[\text{peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$.

Concluzii. Datele experimentale obținute la oxidarea metanului prin inițiere cu ozon în vas de reacție „Rasotherm“ (reprezentate în diagramele de mai sus), arată dependența existentă între conținutul în oxigen și metan al amestecului de reacție pe de o parte și produșii oxidării formați la diferite tensiuni de ozonizare, pe de altă parte. Rezultatele indică legătura existentă între cantitatea de peroxizi, formaldehidă, acizii formați și între concentrația de ozon în amestecul de gaz trecut prin spațiul de reacție.

Comparînd rezultatele obținute în vase de reacție confecționate din sticlă „Rasotherm“ cu cele obținute în vase din cuarț, reiese clar deosebirea în ceea ce privește acțiunea peretelui asupra mersului reacției în lanț. Sticla „Rasotherm“ favorizează în primul rînd în mod deosebit formarea peroxizilor :



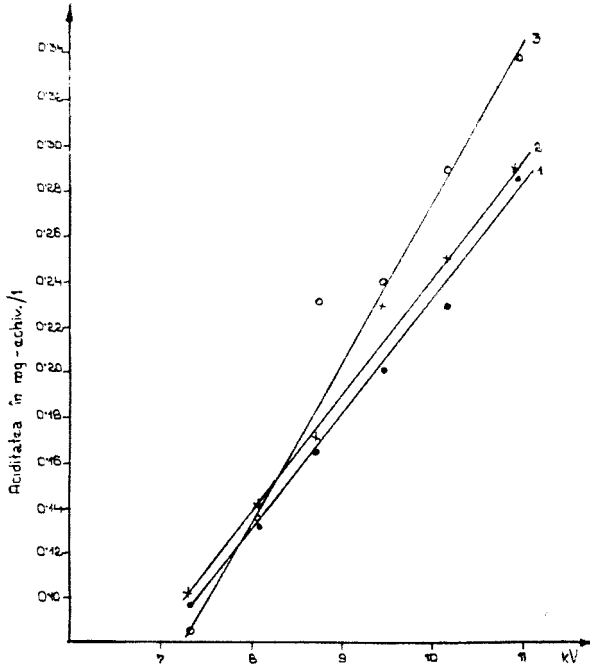


Fig. 4. Aciditatea (în mg-equiv/l) în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV),

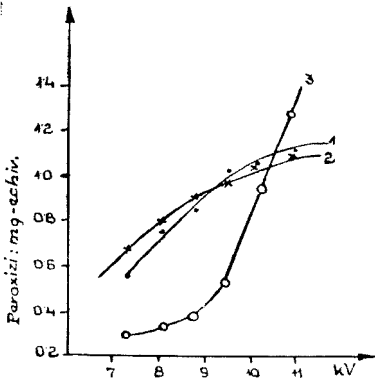


Fig. 5. Conținutul în peroxizi (în mg-equiv/l) în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV).

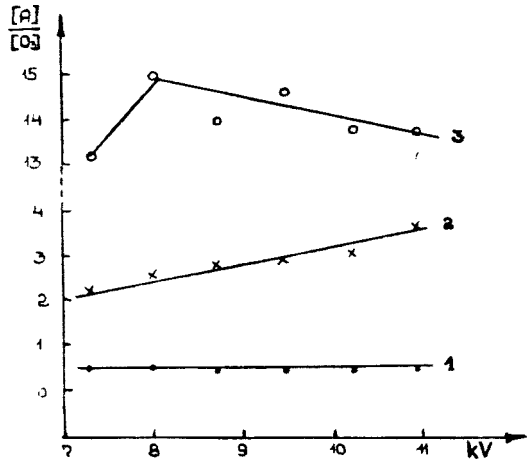


Fig. 6. Dependența rapoartelor $\frac{[CH_2O]}{[O_3]}$ (curba 1), $\frac{[acizi]}{[O_3]}$ (curba 2) și $\frac{[peroxizi]}{[O_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare la un conținut de 35,5% O_2 în amestec.

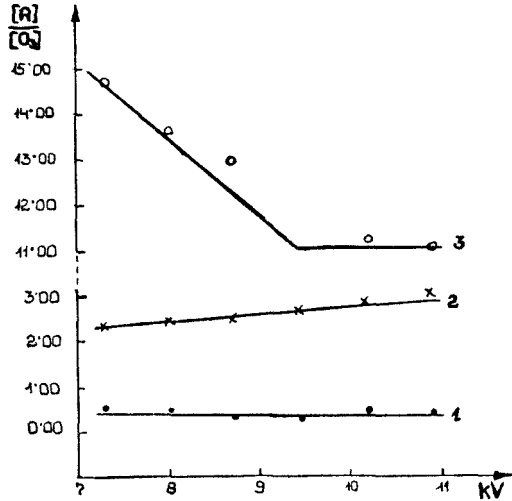


Fig. 7. Dependenta rapoartelor $\frac{[CH_2O]}{[O_3]}$ (curba 1), $\frac{[acizi]}{[O_3]}$ (curba 2) și $\frac{[peroxizi]}{[O_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare la un conținut de 38,2% O₂ în amestec.

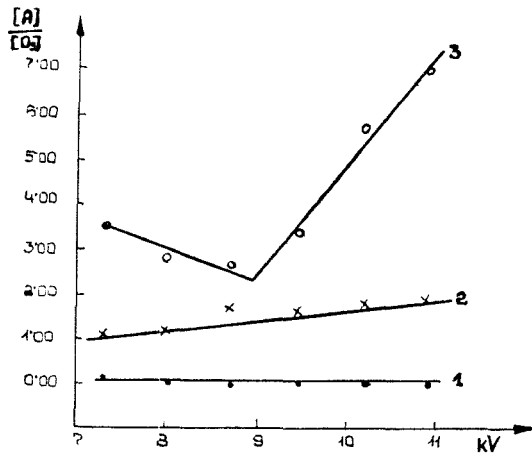
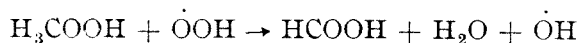
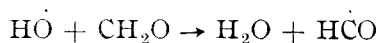


Fig. 8. Dependenta rapoartelor $\frac{[CH_2O]}{[O_3]}$ (curba 1), $\frac{[acizi]}{[O_3]}$ (curba 2) și $\frac{[peroxizi]}{[O_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare la un conținut de 50,0% O₂ în amestec.

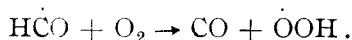
iar concentrațiile mari de peroxizi la rîndul lor duc la creșterea conversiei în acizi :



Radicalul $\dot{\text{O}}\text{OH}$ poate să se formeze prin acțiunea grupării hidroxilice asupra formaldehidei



și oxidării $\dot{\text{H}}\text{CO}$



Acest mecanism de reacție explică și aciditatea mult mai mare a produșilor de reacție obținuți în vas de reacție din sticlă „Rasotherm“ față de a celor obținuți în vas de cuarț. Problema aceasta va fi dezvoltată mai amplu în disertația unuia din autori (Ioan Vodnár).

BIBLIOGRAFIE

1. W. A. Bone și J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc. A **154**, 297 (1936).
2. D. E. Hoare și A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **50**, 37 (1954).
3. D. E. Hoare și A. D. Walsh, Fifth Symposium on Combustion, New-York, 1955, p. 467.
4. D. E. Hoare și A. D. Walsh, Fifth Symposium on Combustion, New-York, 1955, p. 474.
5. L. V. Karmilova, N. S. Enicolopian și A. B. Nalbandian, Zhur. fiz. Khim., **34**, 550 (1960).
6. G. J. Kulcsár, J. Vodnár și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10**, fasc. 2 (1965), pag. 35—54.
7. N. N. Semenov, *O nekotarih problemah himiceskoi kinetiki i reakcionnoi sposobnosti*, Izd. Akademii Nauk SSSR. Moskva, 1958.

ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПОСРЕДСТВОМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОЗОНОМ (III)

Испытания с озонатором, изготовленным из стекла „Разотерм“

(Резюме)

Авторами исследовалось частичное окисление метана в электрическом поле высокого напряжения, осуществлённое в ячейке озонатора, изготовленного из стекла „Разотерм“, в зависимости от напряжения озонирования и от соотношения метан: кислород.

Результаты показывают связь между количеством перекисей формальдегида и образованных кислот и между концентрацией озона в смеси газа, пропущенного через реакционное пространство. Действие стены стекла „Разотерм“ особо благоприятствует образованию перекисей, а последние, в свою очередь, — повышению кислотности.

L'OXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE PAR AMORÇAGE A L'OZONE (III).

Essais effectués avec un ozoniseur confectionné en verre „Rasotherm“

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié l'oxydation partielle du méthane dans un champ électrique de haute tension réalisé dans la cellule d'un ozoniseur confectionné en verre „Rasotherm“, en fonction de la tension d'ozonisation et du rapport méthane: oxygène.

Les résultats indiquent le lien existant entre la quantité de peroxydes de formaldéhyde et d'acides formés, d'une part, et d'autre part la concentration d'ozone dans le mélange de gaz ayant traversé l'espace de réaction. L'action de la paroi de verre „Rasotherm“ favorise de façon toute particulière la formation des peroxydes et ceux-ci, à leur tour, l'augmentation de l'acidité.

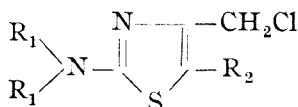
CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (XIV)*

2-N-dialchil-aminotiazoli

de

ALEXANDRU SILBERG, MARGARETA RUSE, ANDREI BODOR

Cunoscându-se activitatea farmacologică a multor 2-N-dialchil-amino-tiazoli, în special a nitroderivaților lor, în lucrarea de față ne-am propus obținerea unor noi derivați N-dialchilați de tipul:



Nr. sub- stanței	R ₁	R ₂	Obs.
I	CH ₃	H	HCl
II	CH ₃	H	
III	CH ₃	NO ₂	
IV	CH ₃	NO	2HCl
V	CH ₃	NO	
VI	CH ₃	-N=N·C ₆ H ₄ NO ₂	
VII	C ₂ H ₅	H	HCl
VIII	C ₂ H ₅	NO ₂	
IX	C ₂ H ₅	NO	2HCl
X	C ₂ H ₅	NO	
XI	CH ₃	Br	

care prin prezența atomului de clor mobil din catenă ar putea să dea naștere la o nouă serie de substanțe cu acțiunea farmacologică.

Astfel am sintetizat combinațiile în care R₁ = CH₃; C₂H₅ iar R₂ = H; NO₂; respectiv Br.

Ca substanțe de plecare am folosit N-dialchil tiouree-asimetrice [1].

Prin condensarea N-dimetil-tioureei asimetrice cu dicloroacetonă în acetonă anhidră la temperatura ambiantă se formează clorhidratul 2-N-dimetil-amino-4-clormetil-tiazolului (I). Clorhidratul I neutralizat cu NH₄OH diluat trece în baza liberă, o substanță cristalină cu p.t. 52°.

În cazul obținerii 2-amino-4-clormetil-tiazolului [2] se izolează un produs secundar, sarea de izotiuroniu a tiazolului. În cazul de față un asemenea produs nu s-a izolat.

Prin acțiunea acidului azotic la rece asupra clorhidratului I, s-a obținut 5-nitroderivatul corespunzător (III).

Prin nitrozarea clorhidratului I, cu nitrit de sodiu în mediu de HCl, s-a ajuns la diclorhidratul 2-N-dimetilamino-4-clormetil-5-nitrozo-tiazo-

* Nota XIII, A. I. Silberg, A. Ursu Rev. Roumaine Chim. 10, 896 (1965)

lului (IV). Diclorhidratul IV prin tratare cu cantitatea calculată de Na_2CO_3 , trece în bază liberă (V), substanță verde, instabilă la aer.

La tratarea nitrozoderivatului V cu paranitroanilina, se formează azoderivatul corespunzător (VI), identic cu azoderivatul obținut prin cuplarea sării de diazoniu a nitroanilinei cu clorhidratul I.

Prin bromurarea clorhidratului I cu cantitatea calculată de Br în acid acetic glacial se obține 5-brom-derivatul XI.

Mai departe s-a trecut la reacția de condensare a 2-N-dietil-tioureei asimetrice [1] cu dicloracetonă. Separarea produsului de condensare a întâmpinat oarecare greutăți. Lucrând în mod similar ca și în cazul obținerii clorhidratului 2-N-dimetilamino-4-clormetil-tiazolului, în acetonă anhidră la temperatura ambiantă, nici după o ședere de 48 ore nu s-a observat formarea unui precipitat. După evaporarea solventului a rămas un lichid brun vâcos. Schimbând condițiile de reacție și anume, lucrând fie în soluție acetonică, fie în alcool absolut la cald — refluxând amestecul de la 2 la 8 ore — s-a obținut tot un lichid vâcos, după o prealabilă evaporare.

Produsul astfel obținut are caracter acid și îl considerăm a fi clorhidratul 2-N-dietilamino-4-clormetil-tiazolului (VII) bazându-ne pe următoarele comportări:

— cu acid azotic la rece se nitrează dând naștere la nitroderivatul corespunzător (VIII),

— prin nitrozare cu NaNO_2 în HCl trece în diclorhidratul 2-N-dietilamino-4-clormetil-5-nitrozotiazolului (IX) și mai departe după alcalinizare cu Na_2CO_3 diluat în baza liberă (X).

Încercând nitrozarea 2-N-acetil-amino-4-clormetil-tiazolului respectiv 2-fenil-4-clormetil-tiazolului, rezultatele au fost negative, reprimindu-se de fiecare dată substanța de plecare. Acest fapt confirmă din nou asemănarea tiazolilor cu hidrocarburile aromatice. Ca și în cazul acestora, nitrozarea directă nu reușește decât la derivații cu substituenți reactivi cum sînt de exemplu N-dialchil-amino tiazolii.

Partea experimentală.

Clorhidratul 2-N-dimetilamino-4-clormetil-tiazolului (I).

Soluției de 2,5 g dicloracetonă în 10 ml acetonă anhidră i se adaugă sub agitare o soluție de 2 g dimetilaminotioureei asimetrică în 80 ml acetonă anhidră. După o agitare de câteva minute precipită o substanță albă. Se filtrează produsul brut, se solvă în alcool absolut și se reprecipită cu eter. Cristale albe cu p.t. 170°C . Randament 50,67% din cel teoretic. $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClSN}_2 \cdot \text{HCl}$ (213) calculat N %, 13,14 găsit N %, 13,14.

2-N-dimetilamino-4-clormetil-5-nitro-tiazolul (III).

1 g din I se solvă în 5 ml H_2SO_4 conc. (d = 1,84). Se răcește la -10° și se adaugă sub agitare 0,2 ml HNO_3 (d = 1,52). După o ședere de 1 oră se toarnă în apă cu gheață. Se filtrează și se recrystalizează din etanol. Prisme galbene; p.t. 124° . Randament 80% din cel teoretic.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ClSN}_3\text{O}_2$ (221,5) calculat N % 18,96 găsit N % 19,10.

Diclorhidratul-2-N-dimetilamino-4-clormetil-5-nitro-tiazolului (IV).

La o soluție de 0,8 g I în 3 ml HCl 1/1 se adaugă în picătură o soluție de 0,5 g NaNO_2 în 1,2 ml apă, temperatura fiind menținută sub 0° . După ședere de o oră se filtrează precipitatul format, se spală cu eter. P.t. 190° . Randament 90% din cel teoretic.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClSN}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ (278,5) calculat N % 15,08 găsit N % 15,11.

Izolarea 2-N-dimetilamino-4-clormetil-5-nitrozotiazolului (V).

Diclorhidratul IV se neutralizează cu Na_2CO_3 până la pH 7. Soluția se extrage cu eter, după evaporarea eterului rămâne o substanță verde cristalină cu p.t. 90°.

2-N-dietilamino-4-clormetil-5-nitrozotiazolul (VIII).

2,62 g dietilamino-tiuree asimetrică solvită în 40 ml acetonă anhidră este adăugată sub agitare la o soluție de 2,54 g dicloracetonă în 10 ml acetonă anhidră. După o ședere de o zi se evaporă solventul. Lichidul viscos rămas se reia cu alcool absolut și se precipită cu eter. După decantarea soluției eterice rămâne un lichid brun, uleios. 1 g din acest lichid solvit în 5 ml H_2SO_4 conc. (d = 1,84) la -10°C este tratat cu 0,2 ml HNO_3 (d = 1,52). După o ședere de 1 oră se toarnă soluția în apă cu gheață. Precipită o substanță galbenă, recristalizabilă din alcool etilic. P.t. 55°. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClSN}_3\text{O}_2$ (249,5) calculat N % 16,83 găsit N % 16,75.

Diclorhidratul-2-N-dietilamino-4-clormetil-5-nitrozotiazolului (IX).

La o soluție formată din 1 g VII în 3 ml HCl (1/1) se adaugă 1,2 g gheață, se răcește la -5° și se picură o soluție de 0,5 g NaNO_2 în 1,2 ml apă. După o ședere de 1 oră se filtrează precipitatul format și se spală cu eter. P.t. 186°. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClSN}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ (306,5) calculat N % 13,70 găsit N % 13,80.

Baza liberă se izolează ca și în cazul 2-N-dimetilamino-4-clormetil-5-nitrozotiazolului P.t. 85°.

2-N-dimetil-amino-4-clormetil-5-bromotiazolul (XI).

1 g I se solvă în 5 ml acid azotic glacial. Se adaugă treptat o soluție de Br în acid acetic glacial. Soluția astfel obținută se toarnă în apă cu gheață. Se filtrează și se recristalizează din alcool etilic. P.t. 94°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{SClBr}$ (257,5) calculat N % 10,9 găsit N % 11,08.

Fiind vorba de substanțe noi, nedescrise în literatura de specialitate, am înregistrat spectrul infraroșu al substanțelor I, III, IV, VIII. Spectrul IR este în bună concordanță cu formulările date.

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

1. F. Kurzer și P. M. Sanderson, J. Chem. Soc. **1957**, 4461.
2. J. M. Sprague, A. H. Land și C. Ziegler, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2155 (1946).

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТИАЗОЛОВ (XIV)

2-N-Диалкил-аминотиазолы

(Р е з ю м е)

Авторы исследовали синтез некоторых новых диалкил-аминотиазолов. Синтезированы 2-N-диметиламино-, соответственно 2-N-диэтиламино-4-хлорметилтиазолы (II, VII), а также их нитро- и нитрозопроизводные (III, V, VIII, X).

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES THIAZOLES (XIV)

2-N Dialcoyl aminothiazols

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié la synthèse de nouveaux 2-N-dialcoyl aminothiazoles. Ils ont synthétisé respectivement les 2-N-diméthylamino- et 2-N-diéthylamino-4-chlorméthylthiazols (II, VII), ainsi que leurs dérivés nitro-et nitrozo- (III, V, VIII, X).

OXIDAREA PARȚIALĂ A METANULUI PRIN INIȚIERE CU OZON (IV)

Influența schimbării presiunilor parțiale ale reactanților prin diluare cu argon

de

I. VODNĂR și G. J. KULCSÁR

Un factor important care determină procesul de oxidare lentă a hidrocarburilor și gradul de conversie al produselor intermediare și finale, este raportul dintre presiunile parțiale ale substanțelor reactante.

Colectivele lui N. A. Kleimenov [1, 2, 3, 4] au studiat într-o serie de lucrări efectuate la temperaturi scăzute, iar Magee Ellington la temperaturi ridicate, rolul presiunii parțiale a metanului și oxigenului pe care îl au la oxidare. În prima serie de experiențe s-a menținut constantă presiunea parțială a metanului, pe când oxigenul a fost înlocuit treptat cu azot, iar într-o altă serie oxigenul a fost menținut la presiunea parțială constantă și metanul s-a înlocuit treptat cu azot. La toate aceste experiențe presiunea totală era cea atmosferică. În condițiunile acestor experiențe, azotul a putut să fie considerat ca un gaz inert, care nu ia parte în reacții și prin prezența lui micșorează numai presiunea parțială a unuia dintre reactanți.

Mulți cercetători sînt de părere că gradul de conversie maxim al metanului în formaldehidă este independent de concentrația oxigenului și depinde numai de concentrația metanului. Astfel Lewis [7] propune următoarea relație:

$$[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max.}} = k_1[\text{CH}_4] - k_2 \quad (1)$$

Norrish [8] propune ecuația:

$$[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{max.}} = k[\text{CH}_4] \quad (2)$$

Constantele din expresiile (1) și (2) sînt deduse din diferite constante de viteză ale reacțiilor din mecanismele propuse de autorii sus numiți.

Studiul oxidării metanului prin inițiere cu ozon în câmp electric de tensiune înaltă [9–16], a format obiectul mai multor lucrări fără însă a se cerceta efectul concentrației oxigenului și metanului din amestecul de reacție, asupra concentrației produselor de oxidare, în special asupra formaldehidei.

În cazul de față nu era posibilă folosirea azotului drept gaz inert la reglarea presiunilor parțiale dorite, din amestecul de gaze de reacție, dat fiind că azotul însuși se oxidează în câmpul electric de tensiune înaltă [17—19], provocând devierea proceselor chimice obișnuite. În experiențele prezentate acum, drept gaz inert s-a folosit argonul.

În cercetările noastre am aplicat o metodă de lucru continuă, amestecul de gaz preparat cu ajutorul a trei debitostate trecea cu viteză constantă prin reactorul confecționat din sticlă și în care era câmpul electric de tensiune înaltă.

Experiențele au fost executate la temperatura camerei în aparatura descrisă în lucrarea noastră anterioară [14] unde sînt comunicate și metodele analitice, aplicate pentru dozarea produselor de reacție.

Obiectul cercetărilor noastre de față a fost urmărirea efectului pe care îl are variația concentrației de oxigen (menținînd concentrația — presiunea parțială — a metanului la valoare constantă) și variația concentrației de metan (la concentrație constantă a oxigenului în amestecul de gaze) asupra cantităților de produse formate la oxidare.

În prima parte a lucrării de față, ale cărei rezultate sînt cuprinse în tabelul I, la o concentrație constantă de 31,09% metan s-au efectuat patru

Tabel 1

Concentrația produselor de oxidare ale metanului în funcție de variația $[O_2]$ și $[Ar]$, la $[CH_4]$ constant

Nr. crt.	Compoziția amestecului în % vol.			Tensiunea din reactor în kV	Peroxizi în mol/l $\times 10^5$	CH ₂ O în mol/l $\times 10^4$	Aciditatea mol/l $\times 10^5$	O ₃ în mol/l $\times 10^4$
	CH ₄	O ₂	Ar					
1	31,09	68,91	—	8,01	1,20	0,70	1,17	1,34
2	31,09	68,91	—	8,74	1,48	1,10	2,31	2,41
3	31,09	68,91	—	9,46	1,81	1,20	2,01	2,52
4	31,09	68,91	—	10,19	2,62	1,50	2,41	3,04
5	31,09	68,91	—	11,65	2,82	1,86	2,84	3,45
6	31,09	48,19	20,72	8,01	1,34	0,60	1,61	1,04
7	31,09	48,19	20,71	9,46	2,01	1,00	2,25	1,58
8	31,09	48,19	20,71	10,19	2,21	1,26	2,71	1,74
9	31,09	48,19	20,71	11,65	2,48	1,76	2,95	1,82
10	31,09	37,89	31,02	8,01	1,48	1,14	1,68	0,80
11	31,09	37,89	31,02	9,46	2,15	1,66	2,42	1,98
12	31,09	37,89	31,02	10,19	2,28	1,86	2,95	2,34
13	31,09	37,89	31,02	11,65	2,68	2,20	3,42	2,63
14	31,09	15,48	53,43	8,01	2,15	1,00	2,08	0,48
15	31,09	15,48	53,43	9,46	2,21	1,26	2,68	0,54
16	31,09	15,48	53,43	9,46	2,28	1,24	2,69	0,55
17	31,09	15,48	53,43	10,19	2,82	1,66	3,06	0,54
18	31,09	15,48	53,43	11,65	3,35	2,28	3,69	0,40

serii de experiențe cu diferite concentrații de oxigen (68,09%, 48,19%, 37,89% și 15,48%). Diferența pînă la 100% a format-o argonul. Presiunea totală a amestecului, în toate cazurile, a fost o atmosferă, iar debitul de gaz a fost de 7460 ml/h. Fiecare serie a fost compusă din experiențe efectuate la 8,01 kV, 9,46 kV, 10,19 kV și 11,65 kV.

Datele obținute arată că în cadrul fiecărei serii, cu creșterea tensiunii cîmpului electric din reactor crește concentrația peroxizilor, formaldehidei și aciditatea.

Curbele din figurile 1, 2 și 3 ilustrează variația concentrației peroxizilor, formaldehidei și acidității. Curba 1 se referă la 8,01 kV, 2 la 9,46 kV, 3 la 10,19 kV și 4 la 11,65 kV.

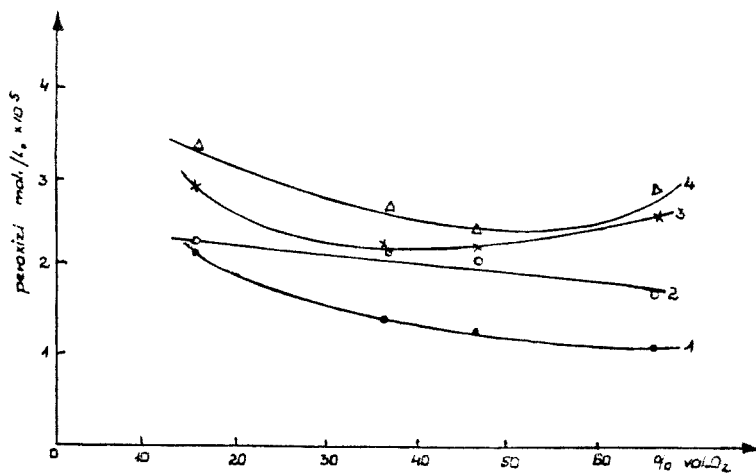


Fig. 1. Conversia în peroxizi în funcție de $[O_2]$ al amestecului. Curbele: 1 - 8,01 kV; 2 - 9,46 kV; 3 - 10,19 kV; 4 - 11,65 kV.

Concentrația peroxizilor (fig. 1) la tensiuni de 8,01 kV și 9,46 kV scade cu $[O_2]$, iar la tensiuni de 10,19 kV și 11,65 kV scade la început, atinge o valoare minimă la 37,89% O_2 și după aceea crește din nou.

La tensiuni de lucru de 8,01, 9,46 și 10,19 kV, concentrația formaldehidei la început are valori aproape constante, iar după aceea scade puțin (fig. 2).

Conținutul în acizi al amestecului care a trecut prin reactor scade în continuu cu creșterea $[O_2]$.

Figurile 4, 5 și 6 ilustrează raporturile $\frac{[\text{Peroxizi}]}{[O_2]}$, $\frac{[\text{Acid}]}{[O_2]}$ și $\frac{[CH_2O]}{[O_2]}$

Aceste raporturi scad, în general, cu creșterea $[O_2]$.

Din datele măsurătorilor cuprinse în tabelul 1 și ilustrate în fig. 1-6, reiese că o dată cu creșterea presiunii parțiale a oxigenului în amestecul de reacție, care trece, cu temperatura ambiantă, printr-un cîmp electric de tensiune înaltă, se produce o oarecare micșorare a vitezei reacțiilor parțiale din care se compune mecanismul de oxidare lentă a metanului.

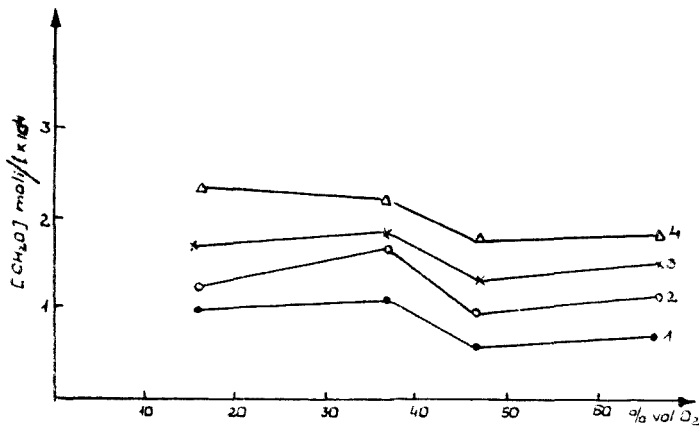


Fig. 2. Conversia în CH_3O în funcție de $[O_2]$ al amestecului. Curbele: 1 - 8,01 kV; 2 - 9,46 kV; 3 - 10,19 kV; 4 - 11,65 kV.

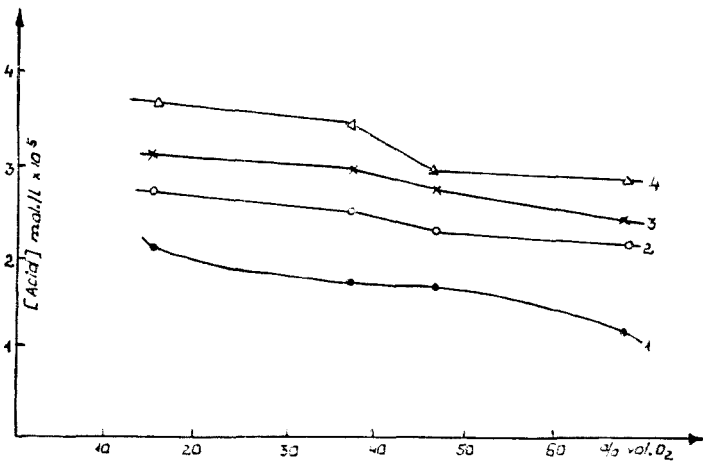


Fig. 3. Aciditatea produsului de oxidare în funcție de $[O_2]$ al amestecului. Curbele: 1 - 8,01 kV; 2 - 9,46 kV; 3 - 10,19 kV; 4 - 11,65 kV.

Este extrem de interesant faptul că nu se poate constata o creștere în produsele oxigenate cu creșterea $[O_2]$, ci dimpotrivă, o scădere în peroxizi, formaldehidă și aciditate.

În a doua parte a lucrării de față s-a studiat rolul $[CH_4]$ în reacțiile de oxidare lentă prin inițiere cu ozon la temperatura ambiantă în câmp electric de tensiune înaltă la presiunea totală a amestecului de gaze de 1 atmosferă

În cadrul acestor experiențe, concentrația (presiunea parțială) oxigenului a fost menținută la o valoare constantă de 44,00%, iar concentrația metanului, în cele patru serii executate, a fost variată (56,00%, 45,93%, 38,65% și 10,36% CH₄). Diferența ce a mai rămas pînă la 100% a fost completată cu argon. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 2, iar dependențele ilustrate în fig. 7–12.

Fig. 7 ilustrează dependența dintre [peroxizi] și [CH₄]. Cu creșterea [CH₄] crește și [peroxizi], atinge un maxim în jur de 46%, iar după aceea scade brusc mai ales la tensiunea înaltă a cîmpului electric.

Fig. 8 ilustrează dependența conversiei CH₄ în formaldehidă în funcție de [CH₄]. Din mersul curbelor reiese că [CH₂O] crește linear cu [CH₄]. Aceste date stau în concordanță perfectă cu constatarea lui Lewis și von Eibe [7] și a lui Norris [8].

Alura curbelor de pe fig. 8 se aseamănă cu cele de pe fig. 7 și arată că [acizi] crește la început cu [CH₄], are o valoare maximă în jur de 46% iar după aceea scade.

Raporturile $\frac{[\text{Peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$, $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ și $\frac{[\text{Acid}]}{[\text{O}_3]}$ în funcție de [CH₄] sînt ilustrate pe figurile 10, 11 și 12. Comparînd curbele de pe aceste figuri cu

Tabel 2

Concentrația produselor de oxidare în funcție de variația [CH₄] și [Ar], la [O₂] constant

Nr. crt.	Compoziția amestecului în % vol.			Tensiunea din reactor în kV	Peroxizi în mol/l × 10 ⁵	CH ₂ O în mol/l × 10 ⁴	Aciditate în mol/l × 10 ⁵	O ₃ în mol/l × 10 ⁴
	O ₂	CH ₄	Ar					
1	44,00	56,00	—	8,01	1,03	1,40	0,51	1,47
2	44,00	56,00	—	9,46	1,62	2,56	1,08	2,52
3	44,00	56,00	—	10,19	2,14	2,86	1,24	2,76
4	44,00	56,00	—	11,65	2,27	3,16	1,37	3,14
5	44,00	45,93	10,07	8,01	1,28	1,38	0,86	2,14
6	44,00	45,93	10,07	9,46	2,91	2,00	1,27	3,72
7	44,00	45,93	10,07	10,19	3,00	2,26	1,56	4,44
8	44,00	45,93	10,07	11,65	3,00	2,46	1,78	4,88
9	44,00	38,65	17,35	8,01	0,60	0,86	0,67	2,59
10	44,00	38,65	17,35	9,46	0,98	1,16	1,15	4,32
11	44,00	38,65	17,35	10,19	1,59	1,50	1,48	4,08
12	44,00	38,65	17,35	11,65	1,72	1,90	1,62	5,24
13	44,00	10,36	45,64	8,01	0,22	0,10	0,57	7,37
14	44,00	10,36	45,64	9,46	0,26	0,16	0,62	9,60
15	44,00	10,36	45,64	10,19	0,34	0,36	0,73	10,46
16	44,00	10,36	45,64	11,65	0,47	0,40	0,89	10,70

curbele corespunzătoare de pe figurile 4, 5 și 6, nu se poate constata nici o asemănare. În primul caz se poate constata o dependență logică între raporturile $\frac{[\text{Peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$, $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ și $\frac{[\text{Acid}]}{[\text{O}_3]}$ și $[\text{CH}_4]$ și anume cu creșterea $[\text{CH}_4]$ cresc sistematic raporturile, ceea ce demonstrează constatarea făcută mai înainte și anume că oxidarea lentă a metanului în condițiile noastre este determinată în mod categoric și de concentrația (presiunea parțială) metanului aflat în amestecul de reacție.

Concluzii. Pe baza rezultatelor obținute în cadrul cercetărilor efectuate, se poate constata că mecanismul reacției de oxidare lentă a metanului la temperatura camerei, prin inițiere cu ozon în câmpuri electrice de

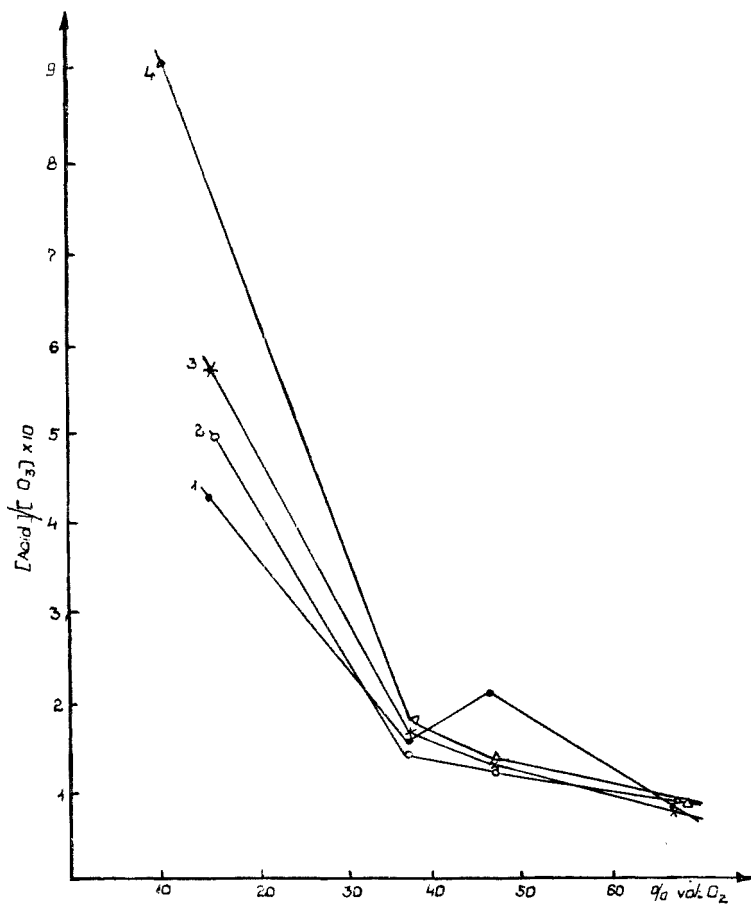


Fig. 4. Raportul $\frac{[\text{Peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$ în funcție de $[\text{O}_2]$.

Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

tensiune înaltă, arată asemănări cu mecanismul reacțiilor de la temperaturi ridicate (400—815°). În ambele cazuri se pare că gradul de conversie a metanului în produsele oxigenate depinde de presiunea parțială a metanului și procesele sînt mai puțin influențate de presiunea parțială a oxigenului. Pe baza datelor experimentale acumulate pînă în prezent de diferite colective de cercetare asupra mecanismului reacției de oxidare lentă a metanului, atît la temperaturi ridicate cît și la cele joase, încă nu s-a putut forma o părere univocă despre oxidarea lentă și nu s-au putut elucidă în amănunte mecanismele de reacție. Acumularea datelor experimentale se continuă, și în acest sens prin datele experimentale obținute lucrarea de față vrea să aducă un aport la elucidarea problemei.

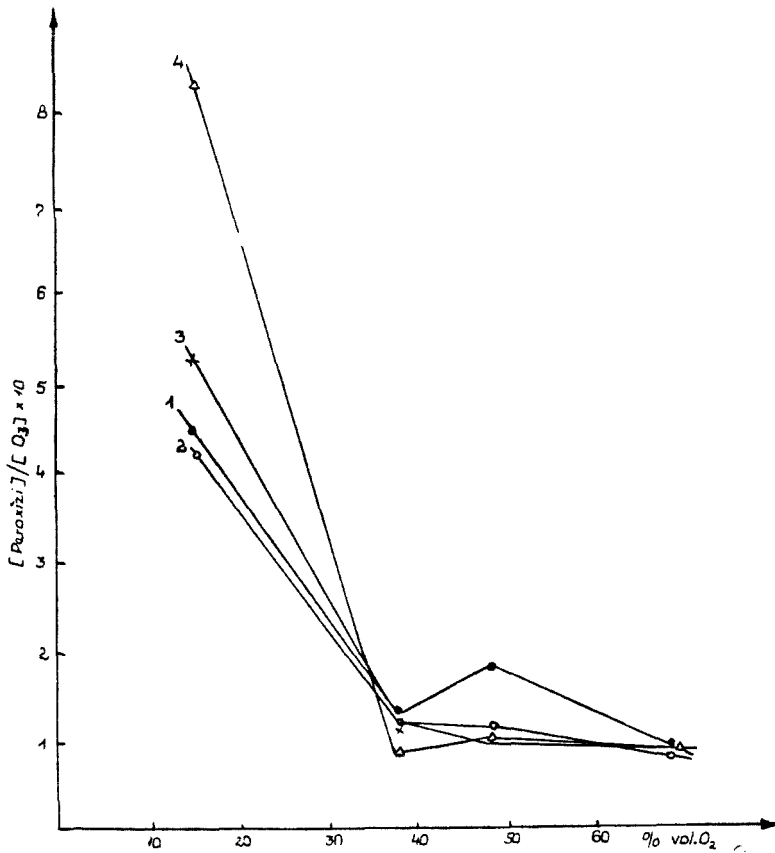


Fig. 5. Raportul $\frac{[\text{Acid}]}{[\text{O}_2]}$ în funcție de $[\text{O}_2]$

Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

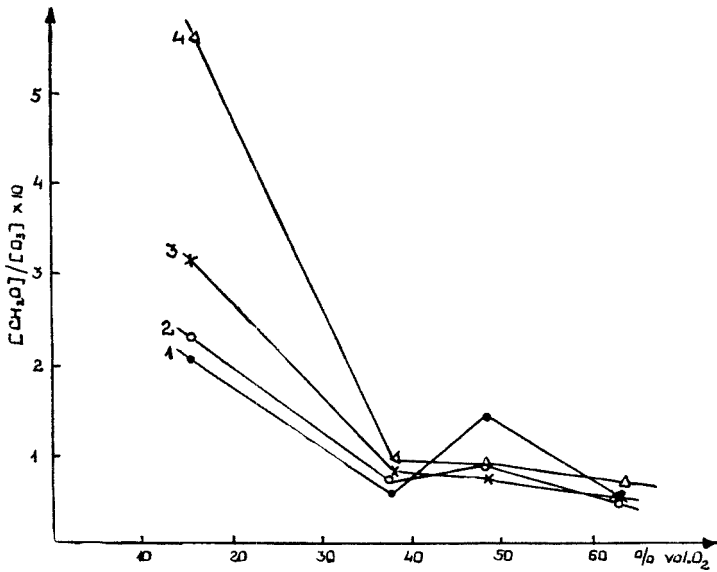


Fig. 6. Raportul $\frac{[CH_2O]}{[O_3]}$ în funcție de $[O_2]$.

Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

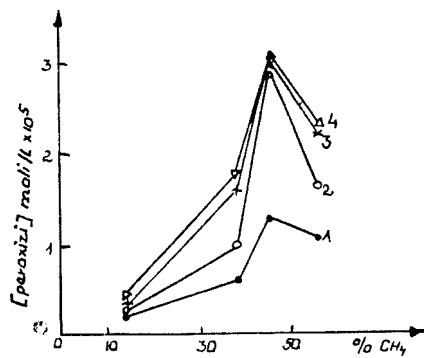


Fig. 7. Conversia în peroxizi în funcție de $[CH_4]$.

Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

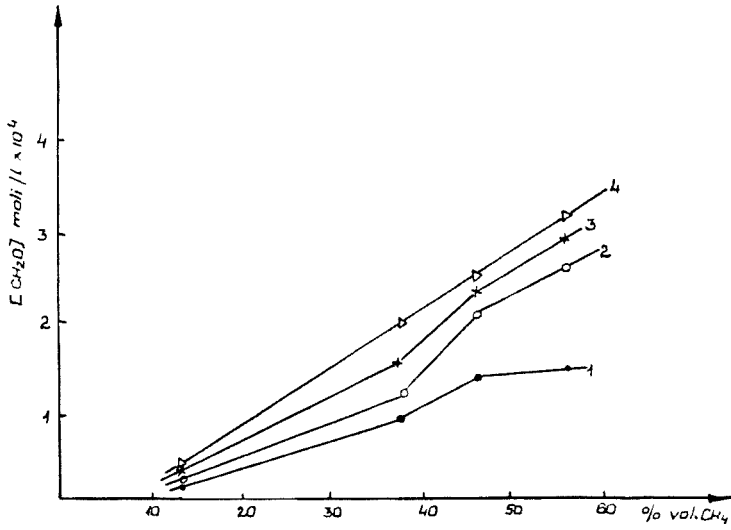


Fig. 8. Conversia în CH_2O în funcție de $[CH_4]$.
Curbele: 1 – 8,01 kV; 2 – 9,46 kV; 3 – 10,19 kV; 4 – 11,65 kV.

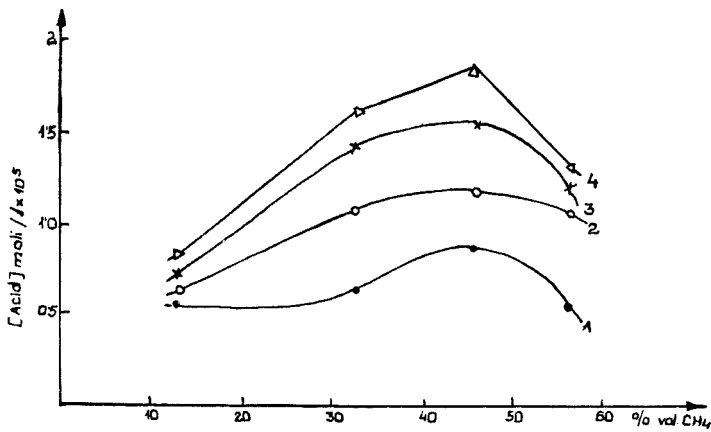


Fig. 9. Aciditatea produselor de oxidare în funcție de $[CH_4]$.
Curbele: 1 – 8,01 kV; 2 – 9,46 kV; 3 – 10,19 kV; 4 – 11,65 kV.

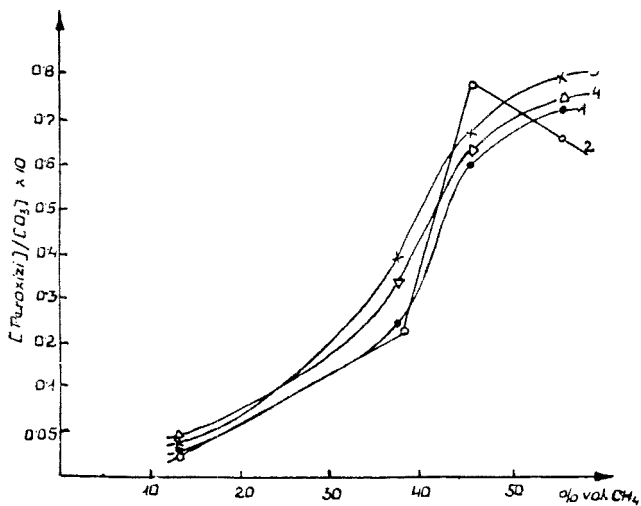


Fig. 10. Raportul $\frac{[\text{Peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$ în funcție de $[\text{CH}_4]$.
Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

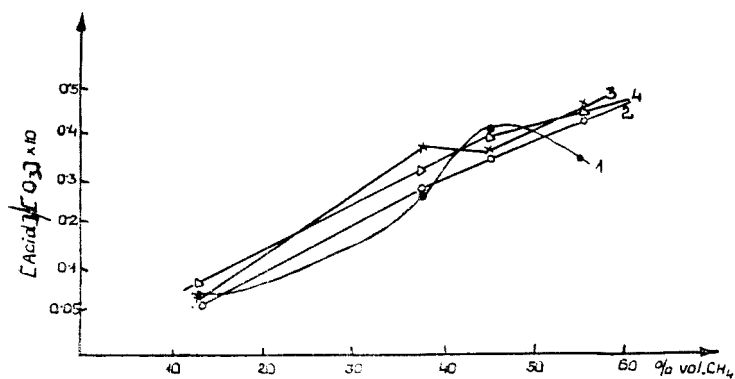


Fig. 11. Raportul $\frac{[\text{Acid}]}{[\text{O}_3]}$ în funcție de $[\text{CH}_4]$.
Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

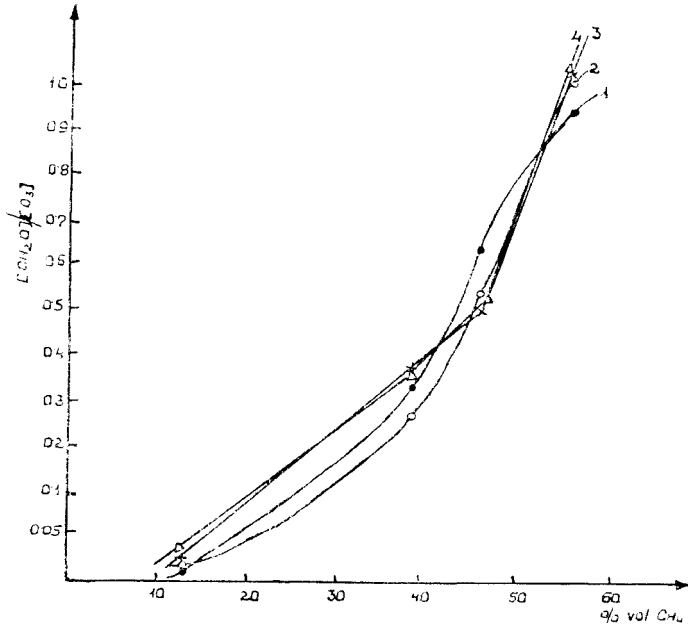


Fig. 12. Raportul $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ în funcție de $[\text{CH}_4]$.
Curbele: 1 — 8,01 kV; 2 — 9,46 kV; 3 — 10,19 kV; 4 — 11,65 kV.

BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici și A. B. Nalbandian, *Zhur. fiz. khim.* **30**, 794 (1956).
2. N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici și A. B. Nalbandian, *Zhur. fiz. khim.* **54**, 321 (1957).
3. N. A. Kleimenov și A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **122**, 103 (1958).
4. N. A. Kleimenov și A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **122**, 420 (1958).
5. M. Magee Ellington, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 278 (1959).
6. M. Magee Ellington, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3553 (1960).
7. B. Lewis și Gron Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, Inc., New York, N.Y., 1951, p. 110.
8. R. G. W. Norrish, *Rev. Inst. franç. pétrole*, **4**, 288 (1949).
9. T. S. Wheeler și E. V. Blair, *J. Soc. Chem. Ind.* **41**, 331 T (1922).
10. H. Wartenberg, A. Muchlinski și G. Riedler, *J. Soc. Chem. Ind.* **43**, 692 B (1924).
11. E. Berl și H. Fischer, *Z. angew. Chem.*, **36**, 297 (1923).
12. H. Wartenberg, A. Muchlinski și G. Riedler, *Z. angew. Chem.* **37**, 457 (1924).
13. Eiji Otsuka și Hiroo Watanabe, *Nenryo Kyoikeishi*, **42**, 523 (1963).
14. G. J. Kulesár și I. Vodnár, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **10**, Fasc. 235 (1965).
15. G. J. Kulesár și I. Vodnár, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **10**, Fasc. 249 (1965).

16. G. J. Kulcsár şi I. Vodnár, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**, Fasc. 149, (1966)
17. I. V. Patevici şi A. V. Topciev, Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., **123**, 696 (1958).
18. G. J. Kulcsár şi I. Vodnár, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, Nr. 1, 55 (1962).
19. G. J. Kulcsár, I. Vodnár şi E. Kerekes, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 163 (1962).

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПОСРЕДСТВОМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОЗОНОМ (IV)

Влияние изменения частичных давлений реагентов при помощи разбавления аргоном

(Резюме)

Авторы исследуют влияние частичного давления кислорода и метана на процесс медленного окисления метана при комнатной температуре при помощи инициирования озоном в электрическом поле высокого напряжения.

Из вариации частичного давления кислорода вытекает, что кислород не оказывает решительного влияния на скорости частичных реакций, из которых составлен механизм окисления; с повышением частичного давления кислорода не возрастают концентрации окисленных продуктов.

Можно наблюдать тесную связь между частичным давлением метана и выходом продуктов окисления, таким образом, предложение, сделанное Левисом и Норришем, для медленного окисления при высоких температурах кажется действительным и для обычной температуры, т.е. концентрация продуктов окисления пропорциональна концентрации метана.

L'OXYDATION DU MÉTHANE PAR AMORÇAGE A L'OZONE (IV)

Influence du changement des pressions partielles des corps en réaction par dilution avec de l'argon

(Résumé)

Les auteurs étudient l'influence de la pression partielle de l'oxygène et du méthane sur le processus d'oxydation lente du méthane à la température ambiante par amorçage à l'ozone, dans le champ électrique à haute tension.

De la variation de la pression partielle de l'oxygène il ressort que l'oxygène n'exerce pas d'influence décisive sur les vitesses des réactions partielles dont est composé le mécanisme de l'oxydation; les concentrations des produits oxygénés ne croissent pas avec l'accroissement de la pression partielle de l'oxygène.

On peut constater un lien étroit entre la pression partielle du méthane et les rendements des produits d'oxydation, de sorte que la proposition faite par Lewis et Norrish d'oxydation lente à de hautes températures paraît être valable aussi pour la température habituelle, c'est à dire que la concentration des produits d'oxydation est proportionnelle à la concentration du méthane.

DESPRE ACRIDONE (XXXIII)*

Obținerea unor acridone și tioacridone mixt halogenate

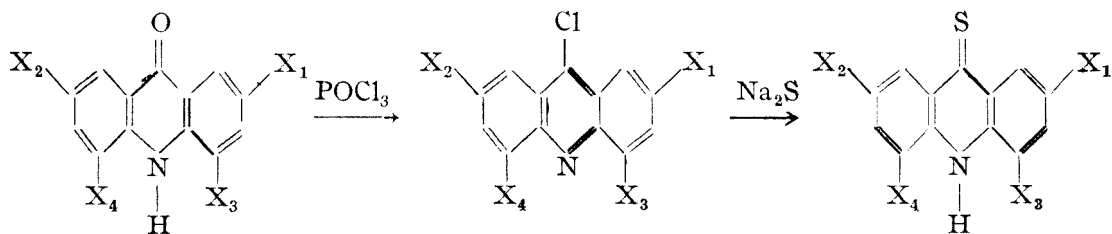
de

MARIA IONESCU și DAN POSTESCU

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 17 dec. 1965

Din studii făcute anterior [2] s-a constatat că tioacridona nu poate fi halogenată direct, căci sub acțiunea clorului sau bromului, în funcție de condiții, se obțin diferite substanțe cu schelet acridinic, majoritatea lipsite de sulf. În consecință, pentru a ajunge la tioacridone halogenate în nucleu, s-a utilizat o altă cale și anume: trecerea halogenacridonelor în 9-clorderivații acridinici corespunzători și tratarea lor cu sulfură de sodiu.

Pe această cale, în lucrarea de față am urmărit obținerea 2-bromtioacridonei (I) de la 2-bromacridonă [3] și a două tioacridone izomere, mixt substituie cu halogen (II și III) de la



IV $X_1=X_2=Cl$; $X_3=X_4=Br$.

V $X_1=X_2=Br$; $X_3=X_4=Cl$

VI $X_1=X_2=Cl$; $X_3=X_4=Br$; I $X_1=Br$; $X_2=X_3=X_4=H$

VII $X_1=X_2=Br$; $X_3=X_4=Cl$; II $X_1=X_2=Cl$; $X_3=X_4=Br$.

III $X_1=X_2=Br$; $X_3=X_4=Cl$

acridonele (IV) și (V) pe care le-am preparat în condiții de reacție asemănătoare celor folosite pentru acridonele tetrasubstituie cu atomii de halogen de același fel [4, 5, 6].

* Nota XXXII vezi sub [1].

Astfel, pornind de la 2.7-dicloracridonă prin bromurare am ajuns la 2.7-diclor-4.5-dibromacridonă (IV) cu p.t. 292°C, iar de la 2.7-dibromacridonă prin clorurare, la 2.7-dibrom-4.5-dicloracridonă (V) cu p.t. 273°C. Faptul că aceste două acridone IV și V sînt izomere este dovedit de analiza lor elementară cantitativă, iar structura atribuită o bazăm pe studii anterioare [4, 5, 6] în care s-a precizat ordinea reactivității pozițiilor din molecula acridonei în reacțiile de halogenare.

Aceste structuri sînt în concordanță și cu comportările fizico-chimice ale substanțelor. Referindu-ne la (tabel 1) punctele de topire, se observă că ele posedă p.t. mult scăzute [6] față de acridonele 2.7-disubstituite cu halogen de la care au fost obținute întocmai ca și 2.4.5.7-tetraclor- și 2.4.5.7-tetrabrom- față de 2.7-diclor- respectiv 2.7-dibrom-acridonă :

Tabel 1

Acridona	p.t. °C	G.M.
2.7-diclor-	434	264,1
2.4.5.7-tetraclor-	259	333,0
2.7-diclor-4.5-dibrom-	292	421,9
2.7-dibrom-	438	353,0
2.4.5.7-tetrabrom-	308	510,8
2.7-dibrom-4.5-diclor-	273	421,9

Explicația se găsește admitînd efectul de ecranare al atomilor de clor sau brom situați în molecula acridonei în pozițiile 4 și 5 asupra atomului de hidrogen din poziția 10. Aceasta se soldează cu un impediment pentru atomul de hidrogen de a participa la formarea de asociații intermoleculare putînd eventual da naștere la legături chelatrice cu atomii de halogen. Se observă că atunci cînd în pozițiile 4 și 5 se găsesc atomi de clor, punctele de topire sînt mai scăzute ca în cazul în care în aceste poziții se află atomi de brom. Clorul fiind mai electronegativ decît bromul angajează mai puternic atomul de hidrogen. Remarcăm de asemenea că la această serie de acridone halogenate, punctele de topire cresc cu creșterea greutății moleculare la același grad de substituție.

De la acridonele (IV) și (V), prin intermediul 9-clor-derivaților acridinici (VI) și (VII) care reacționează cu sulfura de sodiu, am obținut tioacridonele (II) și (III). Punctele de topire ale tioacridonelor (II) și (III) sînt mai coborîte față de cele ale acridonelor corespunzătoare, după cum am putut constata și în alte cazuri [2]. Prin introducerea substituenților în pozițiile 4 și 5 în molecula tioacridonei se observă aceeași influență ca în cazul acridonei (tabelul 2).

Pentru elucidarea altor caracteristici structurale, cum ar fi tautomeria tion-tiolică, natura legăturii C=S sau confirmarea prezenței asociațiilor intermoleculare, am cercetat spectrele IR ale tioacridonelor preparate (I, II și III).

Rezultatele referitoare la acridonele mixt halogenate (IV și V) și tioacridonele corespunzătoare (II și III) au fost prezentate într-o notă an-

Tabel 2

Tioacridona	p.t. °C	G.M.
2.7-diclor-	314—316	280,0
2.4.5.7-tetraclor-	235	348,9
2.7-diclor-4.5-dibrom-	265	438,0
2.7-dibrom-	311	369,0
2.4.5.7-tetrabrom-	302—303	526,8
2.7-dibrom-4.5-diclor-	245	438,0

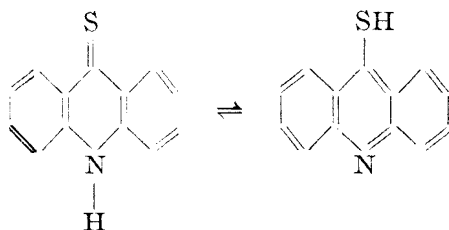
terioară [7]. Spectrul IR al acestora este în acord cu structura dată, deoarece prezintă toate caracteristicile reliefate pentru derivații acridonici sau tioacridonici 2.4.5.7-tetrasubstituiți cu atomi de halogen.

Analizînd spectrul IR al 2-bromtioacridonei (I), am putut constata la 1192—1207 cm^{-1} absorbția atribuită vibrației de valență CS la grupări tiocarbonilice pentru care se dă [8] domeniul 1025—1225 cm^{-1} . Urmărind absorbția datorită vibrației de valență NH se constată în regiunea 2800—3300 cm^{-1} apariția unui număr mare de benzi, ca și în cazul tioacridonei [7] și a celor substituie în pozițiile 2.7. Acestea se explică admițînd că și această tioacridonă (I) în stare solidă formează asociații intermoleculare. La tioacridonele 2.4.5.7-tetrahalogenate (II și III) absorbția legăturii NH se manifestă printr-o singură bandă [7], aceasta demonstrează dispariția asociațiilor de acest fel, ceea ce concordă cu proprietățile fizice ale compușilor (tabel 2). Tioacridonele cercetate (I, II și III) prezintă și frecvențele vibrațiilor de deformare ale atomilor de hidrogen în afara planului (tabel 3):

Tabel 3

Tioacridona	ν_{CH} 1,2-disubstit.	ν_{CH} 1,2,4-trisubstit.	ν_{CH} 1,2,3,5-tetrasubstit.
nesubstituită	750	—	—
2-brom- (I)	752	810	—
2.7-diclor-4.5-dibrom- (II)	—	—	874
2.7-dibrom-4.5-diclor- (III)	—	—	875

Nu am găsit în spectrele IR ale tioacridonelor (I, II, III) în stare solidă nici o absorbție în regiunea 2300—2700 cm^{-1} pentru gruparea SH care ar putea apărea datorită tautomeriei posibile:



Lipsa absorbției în această regiune, semnalată și când s-a lucrat cu tioacridone în solvenți nepolari [7], ne arată că acești derivați există numai în formă tionică, după cum au fost formulați (I, II, III).

Partea experimentală. Punctele de topire sînt necorectate. Microanalizele elementare au fost făcute în laboratorul de microanaliză al Institutului de chimie al Academiei, Filiala Cluj. Spectrele IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru cu fascicul dublu model UR-10 (Zeiss-Jena). Optica utilizată:

prisme de KBr	pentru domeniul	400 — 700 cm ⁻¹
„ „ NaCl	„ „	700 — 1800 cm ⁻¹
„ „ LiF	„ „	1800 — 3600 cm ⁻¹

Substanțele au fost pastilate cu KBr în concentrație 1 mg subst./300 mg KBr.

2-Bromacridona.

S-a preparat după indicațiile date [3].

2-Brom-9-cloracridina.

La 10 g 2-bromacridonă se adaugă 100 cm³ POCl₃ și se procedează după indicațiile date. [2 Se obțin după recristalizare din acetona, ace galbene cu p.t. 134—135°.

2-Bromtioacridona (I).

0,7 g 2-brom-9-cloracridină se solvă în 100 cm³ alcool etilic și se adaugă Na₂S în exces. Se fierbe circa 1 oră. Culoarea soluției devine roșiatică, se filtrează la cald. Din soluția răcită și diluată cu puțină apă precipită prin adăugare de HCl dil. Recristalizarea din piridină apoasă sau acid acetic glacial. Se obțin ace roșii cu p.t. 256°.

C₁₃H₈BrNS (290,19) Calculat : Br % 27,52
Găsit : Br % 27,85

2,7-Dicloracridona s-a preparat după indicațiile date [6] și se recomandă pentru recristalizare, în locul acidului acetic 98%, alcoolul etilic. Ace galbene p.t. 434°.

2,7-Diclor-4,5-dibromacridona (IV).

La 0,5 g de 2,7-dicloracridonă solvită în 25 cm³ acid acetic glacial se adaugă 3 cm³ brom și se fierbe cu reflux. După 6 ore se toarnă încă 3 cm³ brom și se continuă fierberea timp de 18 ore. După răcire se filtrează, iar precipitatul se spală cu acid acetic diluat. Se recristalizează din acid acetic. Substanță de culoare galbenă cu p.t. 292°.

C₁₃H₅Cl₂Br₂NO (421,9) Calculat : Cl + Br % 54,68
Găsit : Cl + Br % 54,11

2,7,9-Triclor-4,5-dibromacridina (IV).

Din 0,5 g (IV) și 10 cm³ POCl₃ și se procedează conform recomandărilor [2], obținându-se un produs galben cu p.t. 218° (din acetona).

2,7-Diclor-4,5-dibromtioacridona (II).

Se tratează (VI) cu alcool etilic nefiind necesară solvirea completă, deoarece în urma adăugării de Na₂S care asigură bazicitatea mediului, solvirea se desăvîrșește. Se fierbe 45' în exces de Na₂S; se filtrează la cald. În soluția diluată cu puțină apă se adaugă HCl dil. când precipită o substanță roșie. Prin recristalizare din piridină apoasă rezultă ace lungi de culoare brun-cafenie cu p.t. 265°.

C₁₃H₅Cl₂Br₂NS (438,0) Calculat : Cl + Br % 52,67
Găsit : Cl + Br % 52,47

2,7-Dibromacridona.

Amestecul de 4,1 g brom, 2 g acridonă și 250 cm³ acid acetic glacial se fierbe timp de 10' [4]. Se filtrează la cald și se spală cu acid acetic. Se recristalizează din alcool etilic. Ace galbene cu p.t. 438°.

C₁₃H₇Br₂NO (353,0) Calculat : C % 44,23 H % 2,00
Găsit : C % 44,20 H % 2,20

2.7-Dibrom-4.5-dicloracridona (V).

Se adaugă la 1 g de 2.7-dibromacridonă 750 cm³ acid acetic glacial și în suspensie se barbotează la cald (baie de apă) un curent de clor gazos timp de 25–30'. Pe măsură ce avansează reacția are loc solvirea, ajungându-se în scurt timp la o completă dizolvare. Aceasta se menține în tot timpul desfășurării reacției. După întreruperea curentului de clor se continuă fierberea încă 10'. Răcind soluția brusc se depune o cantitate de substanță cristalină. Soluția se concentrează în vid, când se mai obține o nouă cantitate de substanță. Prin recristalizare din acid acetic se ajunge la un produs galben cu p.t. 273°.

$C_{13}H_5Br_2Cl_2NO$ (421,9) Calculat : Cl + Br % 54,68
Găsit : Cl + Br % 54,60

2.7-Dibrom-4.5.9-tricloracridina (VII).

La 1,3 g (V) se adaugă 25 cm³ POCl₃ și se urmează recomandările date [2]. Se obține un produs galben care se purifică prin dizolvare în acetona, p.t. 211,5–212°.

2.7-Dibrom-4.5-diclortioacridona (III).

Se procedează ca la prepararea tioacridonei (II) pornind de la (VII) și se ajunge după recristalizare din piridină la o substanță roșie cu p.t. 244°.

$C_{13}H_5Br_2Cl_2NS$ (438,0) Calculat : Cl + Br % 52,67
Găsit : Cl + Br % 52,82

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, C. Anghel și A. Popescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 2, 141 (1963).
2. M. Ionescu, H. Mantsch și I. Goia, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj **12**, 139 (1961).
3. F. Ullmann și R. Maag, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1664 (1906).
4. R. M. Acheson și M. J. T. Robinson, J. Chem. Soc. **1953**, 232 (Chem. Zentr. **1954**, 1016).
5. M. Ionescu, I. Goia și I. Felméri, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **8**, 351 (1957).
6. M. Ionescu și I. Goia, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 335 (1959).
7. H. Mantsch, I. Goia și M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim. (sub tipar (1966).
8. C. Rao și B. Vankataraghavan, Spectrochim. Acta, **18**, 541 (1962).

ОБ АКРИДОНАХ (XXXIII)

Получение некоторых смешанно галогенированных акридонов и тиакридонов

(Резюме)

Авторы синтезировали 2-бромтиоакридон (I), 2.7-дихлор-4.5-дибромтиоакридон (II) и 2.7-дибром-4.5-дихлортиоакридон (III), исходя из соответствующих акридонов посредством акридиновых 9-хлорпроизводных, которые реагируют с сульфидом натрия.

Строение продуктов (I, II, III, IV, V) приписывается на основе их химических и физических свойств.

ON ACRIDONES (XXXIII)

The Acquirement of some Acridones and Mixt Halogenated Thioacridones

(S u m m a r y)

Starting from the respective acridones through 9-acridinic chlor-derivatives which react on sodium sulphide there were synthesized 2-bromothioacridone (I), 2,7-dichlor-4,5-dibromothioacridone (II) and 2,7-dibromo-4,5-dichlorothioacridone (III).

The structure of I, II, III, IV, V products is determined by their physical and chemical proprieties.

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

Studiul adsorbției bioxidului de azot pe caolin activat
de Aghireș și de Harghita

de

G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, GY. LENGYEL-SZABÓ, P. BÖJTHE și Z. ZETE

Lucrare prezentată la ședința de comunicări a Facultății de chimie, din 2-3 iunie 1965

Prezenta lucrare se ocupă de studiul capacității de adsorbție față de bioxid de azot a caolinurilor de Aghireș și Harghita activate după procedeul indicat de B. A. K o p î l e v și colaboratorii [1].

Suprafața specifică a caolinului de la Aghireș după activare, determinată după metoda lui G. N i a c [2], a fost de 83,6 m²/g, iar a celui de Harghita de 112,3 m²/g. Densitatea caolinului de Aghireș a fost de 2,500 g/cm³ și a celui de Harghita de 2,531 g/cm³.

S-a folosit metoda de lucru descrisă în publicația noastră anterioară [3] din acest ciclu de studii. Aparatura utilizată a fost identică de asemeni cu cea dată în [3], cu singura modificare că reglarea debitelor de aer și de bioxid de sulf (necesar pentru punerea în libertate a bioxidului de azot din HNO₃ 68% la 80°C, după metoda lui G. M a r t i n [4]) în loc de reometre s-a făcut cu debitostate [5].

Volumul aparent al adsorbanților a fost de 35 cm³. Caolinurile activate au fost cântărite înainte de a fi introduse în vasul de adsorbție și după saturarea lor cu oxizi de azot.

Cantitatea de aer folosită pentru diluarea și antrenarea oxizilor de azot, la toate experiențele, a fost de 4450 N ml/h. Concentrația în bioxid de azot a gazelor s-a determinat atât înaintea trecerii lor prin adsorbant, cât și după adsorbție. Înainte de a trece gazele prin stratul de caolin activat acestea aveau o concentrație în NO₂ de cca. 12%.

Vitezele volumare și timpul de contact recalculat pentru temperaturile la care au fost executate experiențele cu caolinul de Aghireș sînt trecute în tabelul 1, iar cele referitoare la caolinul de Harghita în tabelul 2.

Diagramele din fig. 1 și 2 ilustrează dependența gradului de adsorbție la temperaturile semnalate în tabelele 1 și 2, în funcție de cantitățile de NO₂ adsorbite deja în prealabil de caolinuri. Cum este și firesc, la temperaturi mai scăzute și la un conținut inițial mai scăzut în oxizi de azot al

Tabel 1

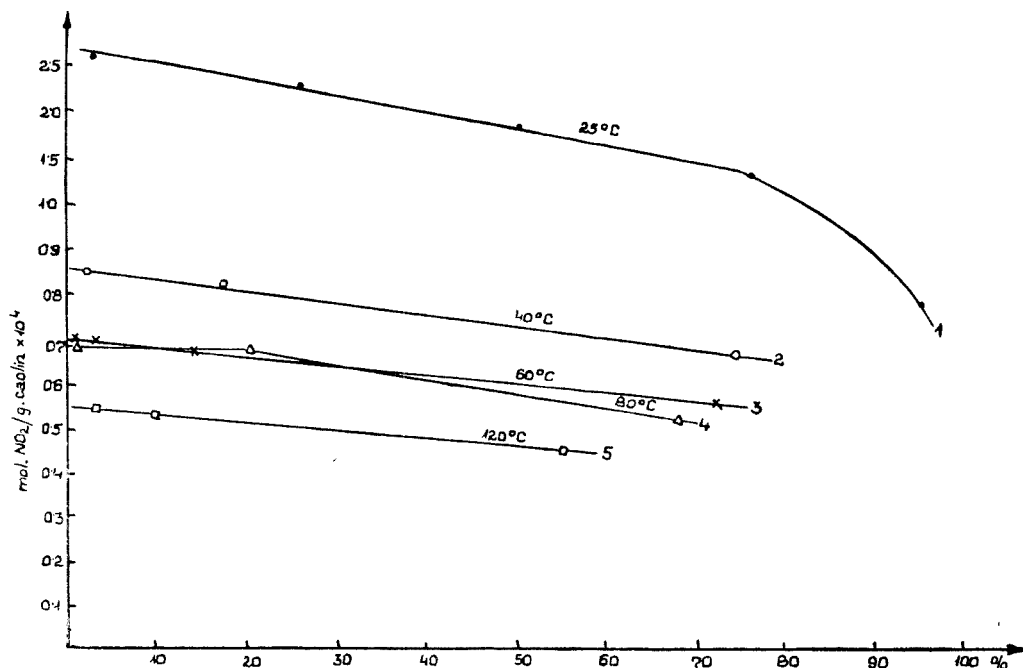
Vitezele volumare și timpul de contact la experiențele cu caolin de la Aghireș

Temp. °C	Viteza volumară ml/ml · h	Timp de contact în sec.
25	256	14,1
40	266	13,6
60	284	12,7
80	307	11,8
120	337	10,7

Tabel 2

Vitezele volumare și timpul de contact la experiențele cu caolin de la Harghita

Temp. °C	Viteza volumară ml/ml · h	Timp de contact în sec.
25	228	15,8
40	242	14,9
60	257	14,1
80	271	13,3
120	300	12,1

Fig. 1. Dependența gradului de adsorbție al caolinului de Aghireș de cantitatea de NO_2 adsorbit.

Curbele: 1 — 25°C; 2 — 40°C; 3 — 60°C; 4 — 80°C; 5 — 120°C.

caolinurilor, gradul de adsorbție este mai mare. Cantitatea de oxizi de azot reținută la 25°C de caolinul proaspăt de Aghireș este peste 95% din cantitatea totală de oxizi de azot aflați în curentul de gaz și scade sub 50% numai dacă caolinul conține deja 0,182 m mol/g NO_2 .

Gradul de adsorbție (fig. 2), adică capacitatea de purificare a caolinului de Harghita este mai bună decât cea a caolinului de Aghireș. În prima fază a adsorbției la 25°C peste 99% din oxizii de azot sînt reținuți. Chiar în cazul cînd caolinul conține deja 0,25 m mol/g NO_2 , gradul de adsorbție este încă tot peste 71% și de-abia la un conținut de peste 0,30 m mol/g, caolinul de Harghita arată un grad de adsorbție sub 50%.

Din alura curbelor, la ambele caolinuri se vede o scădere bruscă a gradului de adsorbție în intervalul de temperatură dintre 25 și 40°C (de la 95 la 75%) la caolinul de Aghireș și la cel de Harghita (de la 99 la 88%). Acest salt, parțial, se poate explica prin deplasările echilibrului $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

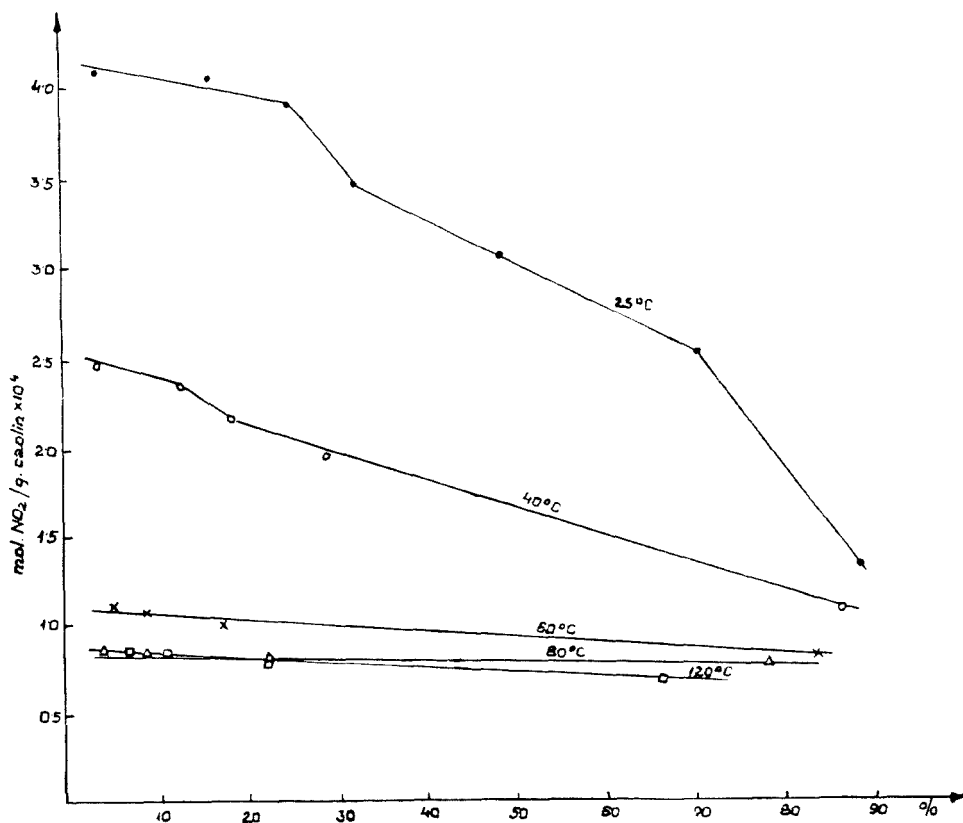


Fig. 2. Dependența gradului de adsorbție al caolinului de Harghita de cantitatea de NO_2 adsorbit.

Curbele: 1 — 25°C ; 2 — 40°C ; 3 — 60°C ; 4 — 80°C ; 5 — 120°C .

spre dreapta și prin capacitatea de adsorbție sporită a caolinului față de tetroxidul de azot decât față de bioxidul de azot.

Fig. 3 ilustrează dependența dintre gradul de adsorbție și temperatura de adsorbție la caolinul proaspăt activat. Cum este și firesc, gradul de adsorbție scade cu temperatura, dar este interesant că chiar și la tem-

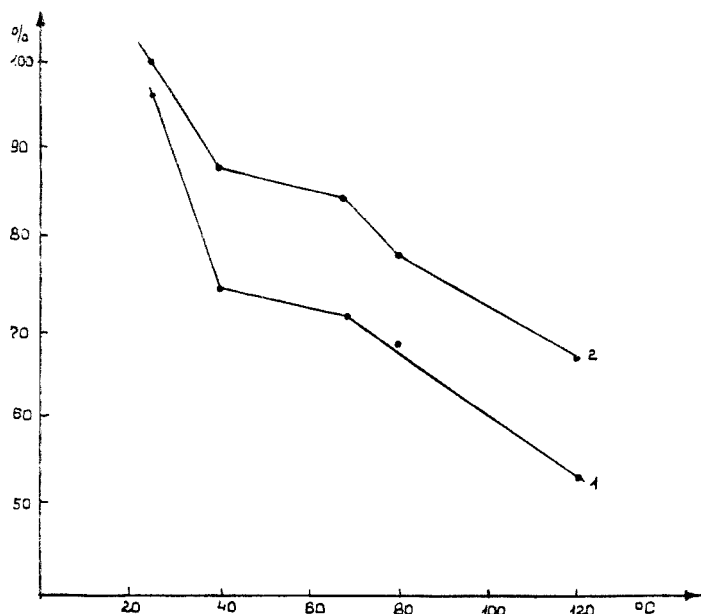


Fig. 3. Dependența gradului de adsorbție al caolinului activat de temperatură.

Curbele: 1 — caolin de Aghireș; 2 — caolin de Harghita.

peraturi relativ ridicate (la 120°C) caolinul de Aghireș mai reține 55,45% din oxizii de azot aflați în amestecul de gaze, iar cel de Harghita 66,39%.

Capacitatea de adsorbție — adică cantitatea totală de oxizi de azot, cu care se saturează caolinul — în funcție de temperatură este ilustrată pe fig. 4, pentru ambele caolinuri. În cazul caolinului de Harghita capacitatea de adsorbție la temperaturi joase (25–40°C) este aproape de trei ori mai mare decât a celui de Aghireș; valorile corespunzătoare caolinului de Harghita sînt de $4,09$ și $2,45 \cdot 10^{-4}$ mol/g, iar ale celui de Aghireș $1,30$ și $0,93 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Cu creșterea temperaturii această diferență se micșorează treptat pînă la 120°C, unde capacitățile de adsorbție pot fi considerate ca fiind egale.

În cazul caolinului de Aghireș s-au făcut încercări orientative de regenerare a adsorbantului epuizat și de determinare din nou a capacității de adsorbție la 25°C. Regenerările s-au repetat de două ori și valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție sînt cuprinse în tabelul 3. După cum se vede, capacitatea de adsorbție după prima regenerare a scăzut

la valoarea de 66,0% din capacitatea de adsorbție a caolinului proaspăt activat, iar după o a doua regenerare la valoarea de 54,8%.

Concluzii. Materialul prezentat în această lucrare este un studiu orientativ întreprins pe marginea unei observații a lui S. I. H a n z [6, 7] (care arată că alumosilicații au capacitatea de a reține oxizii de azot),

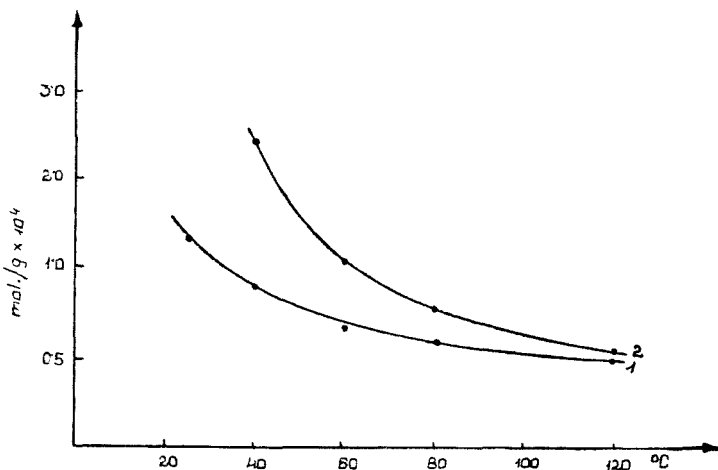


Fig. 4. Dependența capacității de adsorbție în funcție de temperatură.
Curbele: 1 — caolin de Aghireș; 2 — caolin de Harghita.

pentru a ne informa dacă caolinurile indigene — de Aghireș și de Harghita — activate arată vreo capacitate de adsorbție față de oxizii de azot. Experimentele efectuate la diferite temperaturi (25, 40, 60, 80 și 120°C) demonstrează că într-adevăr caolinurile noastre prezintă această capacitate; în stare proaspăt activată sînt capabile să rețină peste 95 respectiv 99% din

Tabel 3

Variația capacității de adsorbție a caolinului de Aghireș la regenerări

Nr. regenerărilor	Cantitatea de NO ₂ adsorbit în mol/g · 10 ⁴	Capacitatea de adsorbție în %
0	2,06	100,0
1	1,36	66,0
2	1,13	54,8

oxizii de azot aflați într-un curent de amestec de gaze. Există posibilitatea regenerării (reactivării) adsorbantilor epuizați. În cadrul cercetărilor noastre care vor urma, vom continua studiul mai profund al capacității de adsorbție a aluminosilicaților în vederea întrebunțării lor în practică.

BIBLIOGRAFIE

1. B. A. Kопілев, D. G. Traber, M. M. Sіrcev şi V. A. Grigor, *Rukovodstvo k praktičeskim zaniatiam po obşcei himičeskoj tehnologhii*, Goshimizdat, Moscova, 1953, p. 44.
2. G. Niac, *Studia Univ. V. Babeş et Bolyai*, III, Nr. 4, Series I, Fasc. 2, *Chemia*, 76 (1958).
3. G. J. Kulcsár şi İ. Vodnár, *Stud. Univ. Babeş-Bolbai, Chem*, 9, Fasc. 2, 47 (1965)
4. G. Martin, *Bull. Soc. Chim. France*, 1951 530
5. G. J. Kulcsár şi M. Kulesár-Novákova, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, 7, Nr.1-2 119 (1856).
6. S. I. Hanz, *Zhur. priklad. Khim.*, 31, 138 (1958).
7. S. I. Hanz, *Zhur. priklad. Khim.*, 31 360 (1958).

К ИССЛЕДОВАНИЮ АДсорбЦИИ ДВУОКИСИ АЗОТА НА СИЛИКАТАХ АЛЮМИНИЯ (II)

Исследование адсорбции двуокиси азота на активированном каолине из Агиреша и Харгиты

(Резюме)

Изучена способность к адсорбции активированных каолинов из Агиреша и Харгиты при температурах 25, 40, 60, 80 и 120° С. Использован непрерывный метод — поток газа с приблизит. 12 % окисей азота.

Результаты опытов показывают, что в свежем активированном состоянии, при 25°С, каолин из Агиреша задерживает свыше 95 % окисей азота, находящихся в потоке газа, а каолин из Харгиты — свыше 99 %. При той же температуре способность к адсорбции каолина из Агиреша — 0,13 ммол/г, а каолина из Харгиты — 0,40 ммол/г.

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE DE L'ADSORPTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR DES SILICATES D'ALUMINE (II)

Etude de l'adsorption du bioxyde d'azote sur kaolin activé d'Aghireş et de Harghita

(Résumé)

Les auteurs ont étudié la capacité d'adsorption, aux températures de 25, 40, 60, 80 et 120°, des kaolins d'Aghireş et de Harghita activés, en employant la méthode continue, un courant de gaz à 12% env. d'oxydes d'azote.

Les résultats obtenus montrent que le kaolin d'Aghireş à l'état récemment activé et à 25°C retient plus de 95% des oxydes d'azote se trouvant dans le courant de gaz, et le kaolin de Harghita plus de 99%. Toujours à cette température, la capacité d'adsorption du kaolin d'Aghireş est de 0,13 mmol/g, et celle du kaolin de Harghita, de 0,40 mmol/g.

NOI DERIVAȚI PEPTIDICI (IV)*

N-Ftalil-imidopeptide

de

EUGEN VARGHA și ILEANA BALÁZS

Continuând cercetările noastre asupra ftalimido-acetimidaților, am urmărit reacțiile lor cu α -aminoacizii.

După W. R i e d și colaboratorii [1] imidații din seria N-carbobenzil-oxi-aminoacizilor, sub formă de bază liberă, reacționează cu aminoacizii într-o soluție de etanol sau de metanol la 80°, respectiv la 65°, formându-se imidopeptide protejate. Reacția corespunde unei aminolize catalizate de protonii cedați de aminoacizi. Folosind ca solvent în reacția de mai sus acid acetic glacial în loc de alcoolii inferiori, F. W e y g a n d și colaboratorii [2] au obținut amidine disubstituïte simetric de tipul:



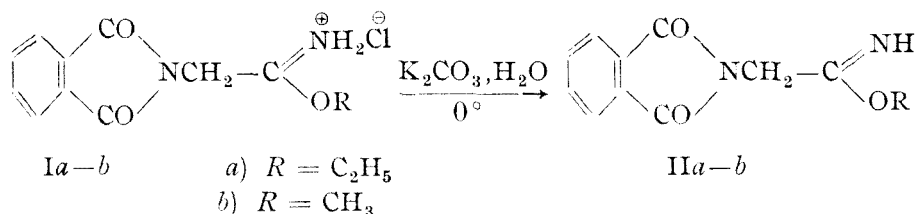
În condiții analoge însă, în reacția dintre ftalimido-acetimidatul de etil și clorhidratul esterului glicinei la temperatura ambiantă s-a obținut ca produs principal, esterul ftalil-glicil-glicinei. Autorii [2] presupun formarea intermediară a unui imidat monosubstituit care, prin scindare Pinner trece în esterul ftalil-dipeptidic.

Se poate constata deci că natura produsului de reacție depinde de structura imidatului și a partenerului de reacție (aminoacid, ester de aminoacid etc.), cât și de natura solventului. În sintezele de model ale imidopeptidelor, efectuate de noi, drept substanțe de plecare am folosit ftalimido-acetimidatul de etil (IIa), respectiv de metil (IIb), iar dintre aminoacizi: glicina, DL-alanina, D-valina și DL-leucina.

Imidații liberi IIa și b i-am obținut tratând clorhidrații Ia, respectiv b [5] fin pulverizați cu o soluție saturată de carbonat de potasiu la 0°.

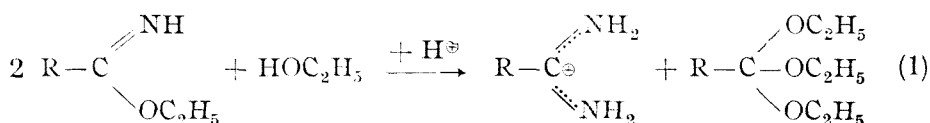
* Nota III: E. V a r g h a și colaboratorii, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, ser. Chem., fasc. 2, 141 (1960).

Ftalimido-acetimidatul de etil (IIa) a mai fost obținut pe o cale puțin diferită de A. K. Bose și colaboratorii [8].

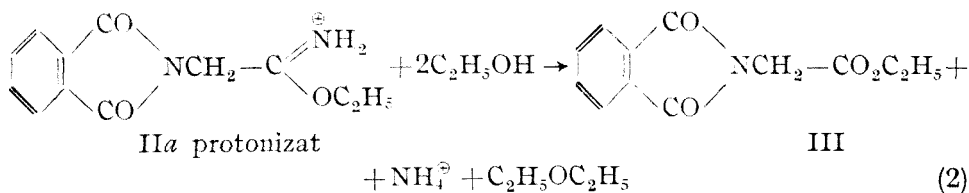


În condițiile de reacții date de W. Ried și colaboratorii [1], imidații IIa și b, în soluție de etanol sau de metanol, formează cu diferiți aminoacizi numai cantități minime de imidopeptide, deoarece în acest caz are loc, ca reacție principală, alcooliza și reacția de scindare Pinner a imidaților II, obținându-se un amestec de produși, format din esterul ftalil-glicinei (III), ftalil-glicinamida, aminoacidul nereacționat și imidopeptida.

În unele cazuri s-a putut izola și ftalimido-acetamidina nesubstituită (IV). Într-un caz similar formarea amidinei nesubstituite a fost observată și de W. Ried și W. von der Embden [3] și interpretată după E. B. Knott [4] ca o reacție de disproporționare a imidatului în care pe lângă amidină se formează și un ortoester:



Între produșii de reacție nu am putut identifica în nici un caz esterul ftalimido-ortoacetic. Dat fiind că în cursul reacției studiate de noi s-a observat degajare de amoniac, pare mai verosimil că în prima etapă a reacției are loc alcooliza cationului de imidat cu formarea esterului ftalil-glicinei (III) și a ionului de amoniu (ecuația 2). Această presupunere este în concordanță cu cercetările noastre precedente [5], iar mecanismul reacției — în cazuri analoge — a fost dat de M. C. Elvay și colaboratorii [6]. În etapa a doua ionul de amoniu cedează un proton imidatului liber, nereacționat, iar cationul nou format reacționează cu amoniacul liber, ducând la amidina nesubstituită IV (ecuația 3):



hidratul VIc. Clorhidratul ftalil-imidoglicil-DL-alaninei (VIIc) fiind o substanță higroscopică s-a obținut tratându-se imidopeptida liberă VIIa în condiții anhidre, cu o soluție saturată de acid clorhidric în etanol absolut.

Pentru identificarea structurii imidopeptidelor am studiat și spectrul lor în IR. Toți produșii obținuți prezintă câte două benzi caracteristice legăturii C = O imidice din grupa ftalil la 1790 cm⁻¹, respectiv la 1740—1725 cm⁻¹, din care rezultă că ciclul ftalimidic nu se deschide în reacția imidatului II cu aminoacizii, ceea ce se întâmplă în cazul reacției lui cu amine primare bazice [9]. Gruparea amidinică prezintă vibrații caracteristice legăturilor C = N între 1670—1580 cm⁻¹. În acest interval se găsesc câte două sau trei benzi mai mult sau mai puțin late și intense. Vibrațiile corespunzătoare legăturilor N—H apar în jur de 3370—3330 cm⁻¹.

Pentru determinarea spectrelor IR autorii își exprimă mulțumirile Institutului de chimie al Academiei, filiala Cluj.

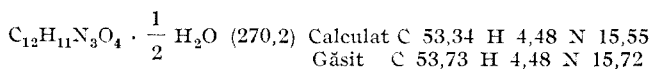
Partea experimentală. Punctele de topire sînt necorectate. Spectrele IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru model UR-10 (Zeiss-Jena). Substanțele au fost pastilate cu KBr în concentrație de 1 mg substanță/300 mg KBr. Lungimea de undă este dată în număr de undă (cm⁻¹).

Prescurtările folosite: *fi* = foarte intensă, *i* = intensă, *m* = medie, *s* = slabă, *fs* = foarte slabă, *l* = lată, *u* = umăr.

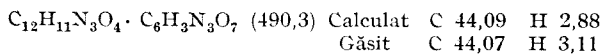
A) *Ftalil-imidoglicil-glicina (VIa)*. Se încălzește pe baie de apă în jur de 70—80° un amestec de 1,16 g (5 milimoli) etil ftalimido-acetimidat (IIa), 0,187 g (2,5 milimoli) glicină în 5 ml apă și 6 ml dimetilformamidă. După o încălzire de 4 ore, se răcește amestecul de reacție și se filtrează produsul obținut. Pentru eliminarea imidatului IIa luat în exces și a etil ftalil-glicinatului format ca produs secundar, se fierbe produsul brut cu metanol și se filtrează la cald.

Randament 0,5 g (76 % calculat la glicină). P.t. 230—231° (din acid acetic glacial și eter). Proba ninhidrinei negativă.

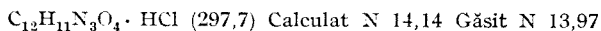
Frecvențele vibrațiilor de valență mai importante în spectrul IR: 3350*fi*, 3210—3170 *m* și *l* (ν_{N—H}); 1793*i* și 1740 *fi* (ν_{C=O} imidic); 1670*m*, 1645*u* și 1615*u* (ν_{C=N}).



Picratul ftalil-imidoglicil-glicinei (VIb). Se tratează 0,13 g (0,5 milimoli) VIa cu 0,22 g (1 milimol) acid picric în 4 ml etanol. Prin încălzire ușoară imidopeptida se dizolvă. După răcire, prin adăugare de eter de petrol precipită din soluție picratul VIb. După o recristalizare din apă se obține 0,2 g (83%) picrat cu p.t. 165,5—166° (desc.).



Clorhidratul ftalil-imidoglicil-glicinei (VIc). Se tratează 0,2 g picrat VIb cu 20 ml HCl diluat. Se extrage soluția de 2—3 ori cu benzen pentru eliminarea acidului picric. Se concentrează soluția acidă în vid la sec. După o primă recristalizare din etanol absolut și eter anhidru se obține clorhidratul VIc cu un randament de 0,1 g (83%). Pentru analiză se repetă recristalizarea. P.t. 219—220°. Produsul se solvă ușor în apă.



B) *Ftalil-imidoglicil-DL-alanina (VIIa)*. S-a obținut ca și produsul VIa, pornindu-se din 2 g (8,6 milimoli) etil ftalimido-acetimidat (IIa), 0,45 g (5 milimoli) DL-alanină în 10 ml dimetilformamidă și 5 ml apă, după o încălzire de 6 ore la 60-70°.

Randament 1 g (73% calculat la DL-alanină). P.t. 230—231° (desc.), recristalizat din acid acetic-eter.

Principalele vibrații de valență în spectrul IR: 3380*fi* și 1, 3220*fs* și 1 (ν_{N-H}); 1790*fi* și 1735–1700*fi* și 1 ($\nu_{C=O}$ imidic); 1620*fi* și 1577*m* ($\nu_{C=N}$).

$C_{13}H_{13}N_3O_4$ (275,3) Calculat C 56,71 H 4,76 N 15,26
Găsit C 56,63 H 5,08 N 14,99

Picratul ftalil-imidoglicil-DL-alaninei (VIIb). Se tratează 0,5 milimoli imidopeptidă VIIa cu o soluție apoasă de acid picric (1 milimol). Se separă o substanță uleioasă de pe care se decantează solventul. Pentru purificare se dizolvă produsul uleios în acetat de etil și apoi se precipită cu eter de petrol. Prin triturare cu eter se obțin cristale cu punct de descompunere în jur de 115°, p.t. 172–173°.

$C_{13}H_{13}N_3O_4 \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot H_2O$ (522,4) Calculat N 16,09
Găsit N 16,22

Clorhidratul ftalil-imidoglicil-DL-alaninei (VIIc). Se dizolvă prin ușoară încălzire 0,3 g imidopeptidă VIIa în 5 ml soluție saturată de acid clorhidric în etanol absolut. Se concentrează soluția în vid pînă la sec. Se triturează produsul viscos cu eter anhidru, obținîndu-se 0,2 g clorhidrat VIIc (produs higroscopic). Se descompune la 85°, p.t. 114–116°.

$C_{13}H_{12}N_3O_4 \cdot HCl \cdot H_2O$ (329,7) Calculat N 12,75
Găsit N 12,80

C) *Ftalil-imidoglicil-D-valina (VIIIa)*. S-a obținut ca și produsul VIa, pornind din 2 g (8,6 milimoli) etil ftalimido-acetimidat (IIa) și 0,58 g (5 milimoli) D-valină. Pentru purificare se fierbe produsul brut cu 15 ml etanol și se filtrează la cald. Randament 1 g (64%). P.t. 193–194°.

$C_{15}H_{17}N_3O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (312,3) Calculat C 57,68 H 5,81 N 13,46
Găsit C 57,71 H 5,42 N 13,50

Picratul ftalil-imidoglicil-D-valinei (VIIIb). S-a obținut din VIIIa cu ajutorul unei soluții etanolice de acid picric. P.t. 114–115° (din apă). Se menționează că procesul de cristalizare a durat cca 7 zile.

$C_{15}H_{17}N_3O_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (532,4) Calculat N 15,78
Găsit N 15,34

D) *Ftalil-imidoglicil-DL-leucina (IXa)*. S-a obținut din 1,16 g (5 milimoli) etil ftalimido-acetimidat (IIa) și 0,66 g (5 milimoli) DL-leucina, printr-o încălzire de 12 ore pe baie de apă, în 10 ml dimetilformamidă.

Randament 1,2 g (75%). P.t. 199–200° (desc.), recristalizat din etanol-eter.

Frecvențele vibrațiilor de valență mai importante în spectrul IR: 3368*m* și 3330*s* și ν_{N-H} ; 1790*fi* și 1738*i* ($\nu_{C=O}$ imidic), 1655*u*, 1625*m* și 1555*s* ($\nu_{C=N}$).

$C_{16}H_{19}N_3O_4$ (317,3) Calculat C 60,56 H 6,04 N 13,24
Găsit C 60,53 H 6,24 N 12,90

Prin fierberea produsului brut cu apă s-a obținut sescvihadratul produsului IX cu p.t. 206–207°.

$C_{16}H_{19}N_3O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (344,3) Calculat C 55,81 H 6,44 N 12,21
Găsit C 56,05 H 6,23 N 12,52

Picratul ftalil-imidoglicil-DL-leucinei (IXb). S-a obținut din IXa cu ajutorul unei soluții apoase de acid picric. După recristalizare din acetat de etil/eter etilic picratul se descompune la 140°, p.t. 163°.

$C_{15}H_{19}N_3O_4 \cdot C_6H_3N_3O_7 \cdot H_2O$ (564,4) Calculat N 14,89 Găsit N 14,93

E) *Ftalimido-acetimidatul de etil (IIa)*. Se adaugă, sub agitare puternică, 13 g clorhidrat de ftalimido-acetimidat de etil (Ia) la o soluție răcită cu gheață de 10,4 g carbonat de potasiu în 25 ml apă. După o agitare de 10–15 minute se filtrează precipitatul, se spală de mai multe ori cu apă răcită pînă la reacție neutră și se usucă la vid. Se triturează produsul brut cu un amestec de etanol-eter absolut, iar după filtrare se spală cu eter. Se recristalizează produsul din 120 ml metanol.

Randament 10 g (cca 90%), p.t. 161°. P.t. dat în literatură [8, 159—161°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232,2) Calculat N 12,06 Găsit N 12,20

Ftalimido-acetimidat de metil (IIb). S-a obținut ca și produsul *IIa*, pornindu-se din 10 g clorhidrat de ftalimido-acetimidat de metil (*Ib*) și 30 ml soluție saturată de carbonat de potasiu, răcită la 0°. Precipitatul filtrat se spală de mai multe ori cu apă, iar apoi cu metanol și eter.

Randament 8,5 g (97%), p.t. 119—120° (din etanol).

Principalele vibrații de valență din spectrul IR: 3320 (ν_{N-H}); 1770 și 1720 ($\nu_{C=O}$ imidic); 1667 ($\nu_{C=N}$).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$ (218,2) Calculat C 60,55 H 4,62 N 12,84
Găsit C 60,75 H 5,14 N 12,88

BIBLIOGRAFIE

1. W. Ried, W. Stephan și W. von der Emden, Chem. Ber., **95**, 728 (1962).
2. F. Weygand, W. Steglich și D. Hofter, Chem. Ber., **95**, 2264 (1962).
3. W. Ried și W. von der Emden, Liebigs Ann. Chem., **661**, 76 (1963).
4. E. B. Knott, J. Chem. Soc., **1945**, 686.
5. E. Vargha, A. Balog și I. Balázs, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. **2**, 153 (1959).
6. Mc Elvain și C. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2663 (1947).
7. R. Roger și D. G. Neilson, Chem. Reviews, **61**, 194 (1961).
8. A. K. Bose, F. Greer, J. S. Gots și Ch. C. Price, J. Org. Chem., **24**, 1309 (1959).
9. E. Vargha, I. Balázs și E. Hamburg, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 321 (1963).

НОВЫЕ ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (IV)

N Фталил-имидопептиды

(Резюме)

Изучены реакции фталимидо-ацетимидатов (*IIa* и *b*) с различными α -аминокислотами; глицин, DL-аланин, D-валин и DL-лейцин с целью получить N-защищенные имидопептиды.

Установлено, что ход реакции зависит как от природы партнёров реакции, так и от использованного растворителя. В присутствии низших спиртов имидопептиды образуются лишь в минимальных количествах, так как в этом случае имеет место реакция алкоголиза имидата, причём получается эфир фталил-глицина (III), фталил-глицинамид и, в некоторых случаях, незамещённый N-фталил-ацетамидин (IV) (уравнения 2 и 3).

Проведя синтез в присутствии диметил-формамида при 80—90°, авторы получили имидопептиды VI—IX, вещества с амфионным строением и физическими свойствами, подобные свойствам α -аминокислот. Они образуют пикраты и, в отдельных случаях, кристаллические хлоргидраты — факт, который позволяет изолировать и идентифицировать эти имидопептиды. Частоты валентных колебаний в ИК области подтверждают строение полученных имидопептидов.

NEW PEPTIDE DERIVATIVES (IV)

N-Phthalyl-imidopeptides

(S u m m a r y)

We have studied the phthalimido-acetimidates (IIa and b) reactions with different α -aminoacids as glycine, DL-alanine, D-valine and DL-leucine. The aim was the achievement of masked imidopeptides.

It has been ascertained that the development of the reaction depends both on the partners of reaction and on the solvent used. In the presence of inferior alcohols the imido-peptides are formed only in minimum quantities, because in this case an alcoholysis reaction of the imidate takes place. The result is: ester of phthalylglycine (III), phthalylglycineamide and in some cases the unsubstituted N-phthalyl-acetamidine (IV).

The imidopeptides VI-IX, substances with zwitterion structure and with physical properties which resemble those of α -aminoacids were obtained in the presence of dimethyl-formamide at 80–90°C temperature. They form picrates and in some cases crystalline chlor-hydrates. This permits the isolation and identification of these imidopeptides. The frequencies of the valency vibrations in the IR spectrum prove the structure of the obtained imido-peptides.

REAȚII DE SUBSTITUȚIE CU AMINE ORGANICE LA COMPLEXUL
TRANS -[Co(en)₂Cl₂]Cl

de

CSABA VÁRHELYI, FRANCISC MÁNOK și IUDITA MOSTIS

Complecșii diacido-tetramin-cobaltici se numără printre combinațiile anorganice cele mai bine studiate din punctul de vedere al reacțiilor de substituție. Încă S. M. Jørgensen [1] a observat că prazeo-clorura de cobalt reacționează foarte ușor cu amoniac formînd o combinație ușor solubilă în apă, de culoare roșie. Cercetările lui S. M. Jørgensen au fost preluate ulterior de către A. Werner [2], care a pus în evidență că această reacție de substituție duce la formarea unui complex de tipul monoacido-pentamin-cobaltic: [Co(en)₂NH₃Cl]Cl₂. Scindarea în anti-pozii optici a acestui produs, dovedește configurația lui geometrică „cis”. A. Werner [3] a obținut și cis-[Co(en)₂NH₃Br]Br₂ sub acțiunea amoniacului asupra trans-[Co(en)₂Br₂]Br. În ambele cazuri se formează și [Co(en)₃]X₃, ca produs secundar. Mai tîrziu Jaeger [4], la sinteza combinației [Co(en)₂(orto-fenantrolin)]Cl₃, a obținut și [Co(en)₃]Cl₃.

H. Meisenheimer și Kiderlen [5] au studiat interacțiunea unor amine alifaticе, aromatice primare, secundare și terțiare asupra prazeo- și violeo-sării de cobalt constatînd următoarele: a) unele amine alifaticе și aromatice intră în sfera interioară de coordinare înlocuind un atom de clor; b) în multe cazuri are loc numai o transpoziție geometrică „trans-cis-”; c) se formează numai [Co(en)₃]Cl₃.

A. V. Ablorv [6—7] a examinat aceste reacții de substituție cu amine organice la trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl și la trans-[Co(en)₂Br₂]Br în funcție de bazicitatea aminelor respective, ajungînd la concluzia, că aminele aromatice cu o constantă de disociere egală cu 10⁻⁹—10⁻¹⁰ formează săruri de tipul [Co(en)₂ClAmin]Cl₂, respectiv [Co(en)₂BrAmin]Br₂. Dacă K_b are o valoare mai mică (10⁻¹³—10⁻¹⁵), atunci în locul produsului mai sus menționat se formează [Co(en)₂Cl H₂O]Cl₂, sau are loc numai o transpoziție intramoleculară.

Autorii mai sus menționați nu au putut obține combinații de tipul [Co(en)₂(Amin)₂]X₃ cu 2 molecule de amine organice în sfera interioară de coordinare. Comportarea prazeo-sării în prezența aminelor a fost studiată pe mai departe de școala lui J. Bailar.

J. Bailar și J. B. Work [8] au studiat această reacție de substituție în prezență de catalizatori ca silicagel, cărbune activ, etc. S-a constatat că în prezență de cărbune activ, piridina, anilina sau izopropilamina nu intră în nucleul complex, ci se formează doar $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

J. Bailar și L. B. Clapp [9] au ajuns la concluzia că bazicitatea aminelor nu este factorul unic, care determină direcția reacției între amină și $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, respectiv $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$.

Din această scurtă prezentare bibliografică rezultă că problema reacțiilor de substituție, în cazul complexelor dicloro-dietilendiamin-cobaltici, mai are multe aspecte nelămurite și sînt necesare noi cercetări.

Pentru prezenta lucrare am efectuat o serie de experiențe orientative referitoare la reacțiile de substituție în cazul complexului trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, urmărind acțiunea diferitelor mono- și diamine alifaticе, aromaticе, heterociclice asupra acestuia. Metoda pe care am folosit-o indică numai calitativ mersul reacțiilor, dar aceste constatări sînt totuși importante pentru un studiu cinetic mai profund.

Folosind piridină, β - și γ -picolină la această reacție am reușit să obținem $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPy}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\beta\text{-Picolin})]\text{Cl}_2$, respectiv $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\gamma\text{-Picolin})]\text{Cl}_2$ în stare pură. Din soluția apoasă a acestora am precipitat 30 de săruri noi complexe cu KBr, KJ, HClO_4 , NaBF_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, KCNS, acid picric, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, și prin aceasta am confirmat compoziția cationilor complecși. Am studiat și spectrele UV și IR ale acestora. Configurația geometrică a complexelor de mai sus nu este clarificată, deoarece din cauza solubilității mari a majorității combinațiilor din această clasă nu s-a reușit obținerea unor săruri diastereomere.

Partea experimentală. Reacția de substituție între trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ și aminele organice s-a efectuat într-o soluție de etanol 50–60 %, la temperatura camerei. Timpul de reacție: 24–36 ore. S-au întrebunțat cite 10 milimoli de trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (2,85 g) și 12–15 milimoli de amină în 100 ml de solvent. Producția de reacție au fost identificați sub forma unor săruri greu solubile ca derivați ai acizilor: $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 - (\text{NCS})_4]$, („R”) HClO_4 , $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ „E”/, etc.

Rezultatele acestor cercetări orientative sînt trecute în tabelul 1.

Sinteza derivaților $[\text{Co}(\text{en})_2\text{PyCl}]^{++}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-Picolin})\text{Cl}]^{++}$ și $[\text{Co}(\text{en})_2(\gamma\text{-Picolin})\text{Cl}]^{++}$, randamentele, precum și datele analitice referitoare la aceste substanțe sînt trecute în tabelul 2.

Metodele de analiză. Conținutul în cobalt al probelor s-a determinat complexometric în prezență de murexid după dezagregarea lor cu acid sulfuric concentrat, și neutralizare cu acetat de sodiu și amoniac. Anionii incolori ca Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NCS^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ s-au determinat alcalimetric cu NaOH n/10 trecîndu-se în prealabil soluția apoasă a probelor peste o coloană cu cationit: Amberlit IR 120 în formă RH.

Măsurătorile spectrofotometrice în vizibil și UV s-au efectuat cu un spectrofotometru înregistrator automat tip Beckmann, la temperatura camerei, la o concentrație de $3 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} în apă, la 15–20 minute după dizolvarea probelor. În aceste condiții soluțiile studiate urmează legea lui Lambert–Beer. Pe curbele de absorbție reprezentate în figurile 1 și 2 s-au găsit 3 benzi, după cum se vede și din datele din tabelul 3.

Prima bandă de absorbție depinde de natura și poziția substituenților din sfera interioară de coordinare a complexelor.

Spectrele de absorbție în IR în intervalul 400–1800, respectiv 2800–3500 cm^{-1} au fost obținute cu un spectrofotometru UR 10 „Carl Zeiss Jena” folosindu-se tehnica discului de bromură de potasiu. În vederea atribuirii benzilor de absorbție la diferite moduri de vibrație au fost folosite datele existente în literatură.

Tabel 1

 Reacția $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ cu amine organice

Amina	Produsul principal de reacție	Forma de identificare
<i>Amine alifaticе</i>		
etilamină (5)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Etilamin}]\text{Cl}_2$	R, HCr,
trimetilamină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Trimetilamin}]\text{Cl}_2$	R, HCr,
tripropilamină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Tripropilamin}]\text{Cl}_2$	R, HCr,
benzylamină (5)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Benzylamin}]\text{Cl}_2$	R, HCr,
amino-ciclohexan	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, HCr
monoetanolamină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, HCr,
dietanolamină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, HCr,
trietanolamină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, HCr,
dimetilamino-etanol	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, HCr, E,
tris-hidroxi-metil-amino-metan	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	R, E,
<i>Amine aromatice</i>		
anilină (5-7)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Anilin}]\text{Cl}_2$	R, E, HCr,
o-toluidină (5-7)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl o-Toluidin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
p-toluidină (8)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl p-Toluidin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
p-anisidină (8)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl p-Anisidin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
o-etil-anilină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl o-Etil-Anilin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
p-etil-anilină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl p-Etil-Anilin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
m-xyloidină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl m-Xylidin}]\text{Cl}_2$	R, HCr, E,
2-etil-5-Cl-anilină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	R, HCr, E,
2-etil-5-Br-anilină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	R, HCr, E,
m-nitro-anilină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	R, HCr, E,
4-nitro-2-etil-anilină	"	"
2-nitro-4-etil-anilină	"	"
o-amino-fenol (8)	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E, KJ, HClO_4
m-amino-fenol	"	"
<i>Diamine aromatice</i>		
o-fenilendiamină (6-8)	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E, KJ, HClO_4
p-fenilendiamină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E, KJ, HClO_4
m-toluilendiamină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E, KJ, R
p-p-diamino-difenil-metan	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E, R, HClO_4
2-amino-piridină	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	E
<i>Amine heterociclice</i>		
piridină (8)	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Py}]\text{Cl}_2$	(vezi tabelul 2)
α picolină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	E, R
β picolină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \beta\text{-Picolin}]\text{Cl}_2$	(vezi tabelul 2)
γ picolină	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \gamma\text{-Picolin}]\text{Cl}_2$	" " "
2,6-lutidină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	E, R
2,4,6-collidină	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	E, R,
chinaldină	" "	HClO_4 , E,
chinolină	" "	" "
isochinolină	" "	" "
„R“ = $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$,	„HCr“ = $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{-3}$,	„E“ = $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$

Astfel benzile observate în regiunea 3190-80 și 3090-70 cm^{-1} sînt atribuite vibrațiilor simetrice și antisimetrice de întindere ale legăturii N-H. Aceste vibrații, care apar în cazul etilendiaminei libere la valori mult mai mari (3500, 3300 cm^{-1}) fac dovadă că legăturile chimice ce se formează între azotul etilendiaminei și atomul central de cobalt au un caracter covalent.

Tabel 2

Date asupra combinațiilor noi de tipul $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Amin}]\text{X}_2$

Formula combinației	Sinteza	Randa- ment	Greut. mol.	Caracterizare	Analiză	
					calculat	găsit
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]\text{Cl}_2$	28,5 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} +$ + 13 ml $\beta\text{-Picolină} +$ 100 ml apă, 48h, 20°	70%	378,4	Prisme mari, neregulate de culoare roșie	Co 15,57 Cl ⁻ 18,74	15,30 18,40
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]\text{Cl}_2$	Sintează analogă	80%	378,4	Prisme mari de culoare roșie	Co 15,57 Cl ⁻ 18,74	15,25 18,30
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{Br}_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Py}] \cdot$ $\cdot \text{Cl}_2/10$ ml apă + 1,2 g $\text{NH}_4 \cdot \text{Br}$ solid	60%	453,3	Prisme scurte romboedrice	Co 13,00 Br 35,26	12,80 36,00
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]\text{Br}_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} -$ $\beta\text{-Picolin}]\text{Cl}_2/10$ ml apă + + 3 g $\text{NH}_4\text{Br}/10$ ml apă	75%	467,3	Lamele neregulate de culoare roșie	Co 12,61 Br 34,20	12,50 34,16
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]\text{Br}_2$	Sintează analogă cu cea precedentă	80%	467,3	Prisme scurte	Co 12,61 Br 34,20	12,45 33,60
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{J}_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Py}]\text{Cl}_2/10$ ml apă + 1,9 g $\text{KJ}/5$ ml apă	75%	547,3	Plăci hexagonale	Co 10,77 J 46,37	10,90 46,40
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]\text{J}_2$	Sintează analogă	80%	561,3	Prisme mari neregulate	Co 10,50 J 45,20	10,40 45,60
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]\text{J}_2$	Sintează analogă	85%	561,3	Prisme	Co 10,50 J 45,20	10,43 45,27
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Pyridin}](\text{NO}_3)_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{Cl}_2/10$ ml apă + 3 g $\text{NH}_4\text{NO}_3/5$ ml apă	50%	417,5	Prisme dreptunghiulare	Co 14,11 NO ₃ 29,71	14,25 29,90
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}](\text{NO}_3)_2$	Sintează analogă	80%	431,5	Prisme mari dreptunghiulare	Co 13,66 NO ₃ 28,73	13,30 28,20
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}](\text{NO}_3)_2$	Sintează analogă	57%	431,5	Lamele neuniforme	Co 13,66 NO ₃ 28,73	13,53 28,86
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}](\text{ClO}_4)_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{Cl}_2/10$ ml $\text{H}_2\text{O} + 1$ ml HClO_4 50%	86%	492,4	Plăci romboedrice	Co 11,97 ClO ₄ 40,40	11,75 40,10
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}](\text{ClO}_4)_2$	Sintează analogă	90%	506,4	Agregate de lamele hexagonale	Co 11,63 ClO ₄ 39,27	11,28 39,02

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}](\text{ClO}_4)_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}](\text{BF}_4)_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 2,4 g $\text{NaBF}_4/5$ ml apă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}](\text{BF}_4)_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}_4(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}](\text{BF}_4)_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{S}_2\text{O}_8$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 2,85 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5 ml apă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]\text{S}_2\text{O}_8$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]\text{S}_2\text{O}_8$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}](\text{picrat})_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 150 ml acid picric 1%
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}](\text{picrat})_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}](\text{picrat})_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 3 g $(\text{NH}_4)_2 -$ $-\text{Cr}_2\text{O}_7/10$ ml apă
$(\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin})\text{Cr}_2\text{O}_7$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]\text{Cr}_2\text{O}_7$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \text{Pyridin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 200 ml sare Erdmann 1%
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \gamma\text{-Picolin}]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	Sinteză analogă
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}](\text{NCS})_2$	1,0 g $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} - \beta\text{-Picolin}]$ $\text{Cl}_2/10$ ml apă + 3 g $\text{KCNS}/5$ ml

80%	506,4	Plăci subțiri	Co 11,63	11,48
			ClO ₄ 39,27	38,90
35%	467,1	Prisme romboedrice	Co 12,62	12,45
			BF ₄ 37,17	37,30
40%	481,1	Prisme romboedrice	Co 12,25	12,50
			BF ₄ 36,08	37,0
30%	481,1	Lamele neuniforme	Co 12,25	12,15
			BF ₄ 36,08	37,10
70%	485,6	Prisme mari dreptunghiulare	Co 12,13	12,40
			S ₂ O ₈ 39,56	39,10
75%	499,6	Prisme dreptunghiulare	Co 11,80	11,10
			S ₂ O ₈ 38,45	38,10
86%	499,6	Prisme mari neuniforme	Co 11,80	11,30
			S ₂ O ₈ 38,45	39,0
90%	749,7	Lamele subțiri neuniforme de culoare galbenă-brună	Co 7,86	7,50
92%	763,7	Aggregate de cristale mici neuniforme	Co 7,71	7,60
98%	763,7	Lamele mici, foarte subțiri	Co 7,71	7,55
90%	509,5	Prisme neregulate de culoare brună	1/3 Co ₃ O ₄ + Cr ₂ O ₃ 45,60	46,0
			Cr ₂ O ₇ 42,4	43,0
90%	523,5	Prisme scurte	1/3 Co ₃ O ₄ + Cr ₂ O ₃ 44,3	45,1
			Cr ₂ O ₇ 41,26	42,3
92%	523,5	Prisme scurte	Cr ₂ O ₇ 41,26	41,4
	847,5	Prisme neregulate	Co 20,86	21,0
			N 28,10	28,30
80%	861,6	Prisme neregulate	Co 20,52	20,30
85%	861,6	Prisme	Co 20,52	20,0
86%				
20%	423,7	Solzi groși	Co 13,91	13,40
			NCS 27,4	27,00

Poziția și intensitatea benzilor de absorbție ale unor combinațiuni de tipul
 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClAmin}]X_2$

Formula substanței	λ_1 m μ	$\log \epsilon_1$	λ_2 m μ	$\log \epsilon_2$	λ_3 m μ	$\log \epsilon_3$
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl pyridin}] \text{Cl}_2$	470–530	2,50	370	2,65	300 _i 240 _i	3,50 4,20
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \beta\text{-picolin}] \text{Cl}_2$	510–540	2,68	370	2,75	315 _i 240 _i	3,25 4,00
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \gamma\text{-picolin}] \text{J}_2$	540	2,75	370	2,85	310 _i 240 _i	3,75 4,50

„i” = punct de inflexiune

În spectrele IR ale cobalt (III)-aminelor cu NH_3 și cu etilendiamină se evidențiază o bandă caracteristică în regiunea $1580\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$, pe care o atribuim vibrației de deformare antisimetrică $\delta_a\text{NH}_2$ a legăturii NH_2 . Banda de la $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ revine vibrațiilor de deformare simetrică $\delta_s\text{NH}_2$, iar cea de la $750\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ vibrațiilor de deformare perpendiculară pe planul legăturii NH_2 (în general 2 benzi). În jurul $1060\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ se prezintă vibrațiile $\nu\text{C--N}$ ale etilendiaminei, ca și în cazul altor complecși cobaltici cu etilendiamină, ca de exemplu $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [10–13].

Concluzii. Pe baza rezultatelor noastre experimentale — folosind și datele din literatură — se pot trage următoarele concluzii.

— Acțiunea aminelor asupra prazeo-sării poate să ducă la următoarele reacții: a) substituirea unui atom de clor cu amină; b) regruparea sferei interioare, formîndu-se izomerul geometric cis-; c) formarea cationului trietilendiamin-cobaltic: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+++}$. Experiențele noastre au confirmat faptul că, la acțiunea aminelor se înlocuiește numai un singur atom de clor. Doar în condiții speciale se pot înlocui ambii atomi de clor cu am-

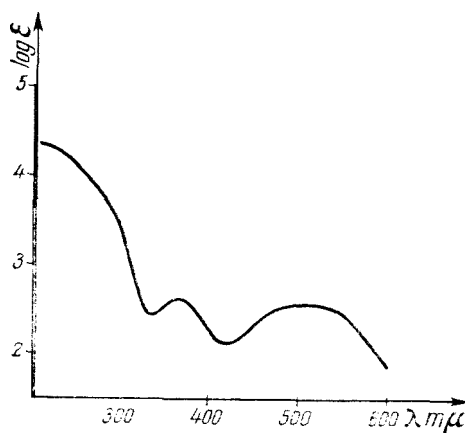


Fig. 1. Spectrul de absorbție în vizibil și UV al combinației $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPy}]\text{Cl}_2$

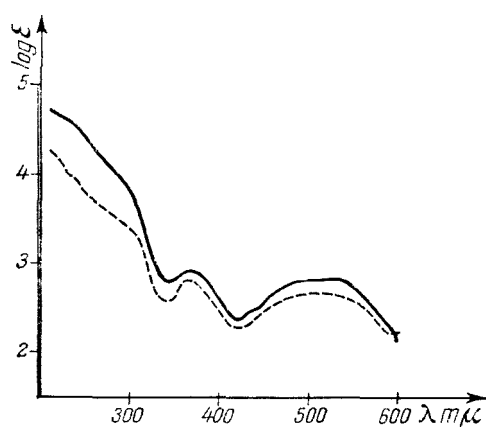


Fig. 2. Spectrele de absorbție în vizibil și UV ale combinațiilor
 : $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \beta\text{-Picolin}]\text{Cl}_2$
 : $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \gamma\text{-Picolin}]\text{J}_2$

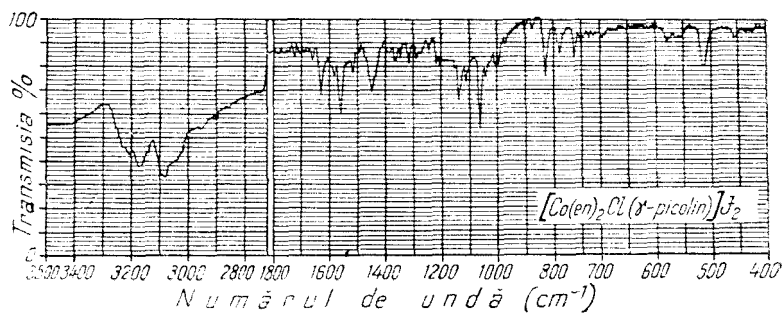
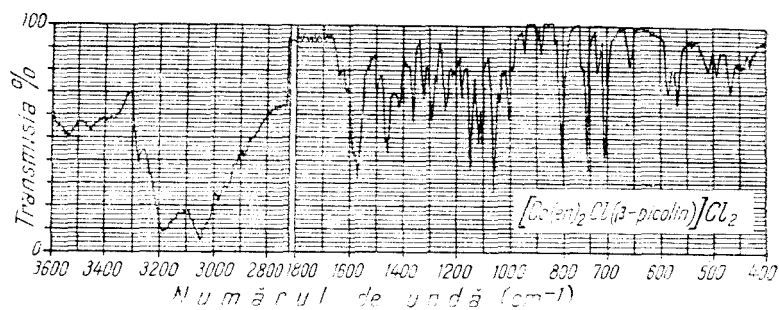
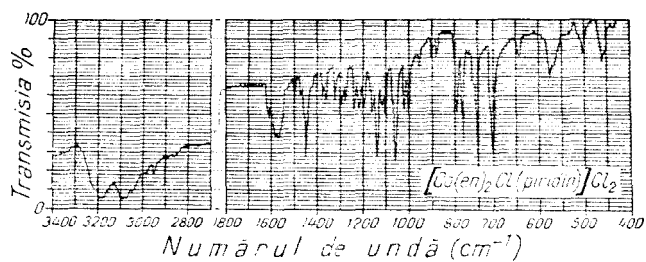
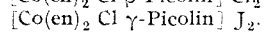
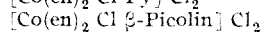
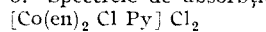


Fig. 3 – 5. Spectrele de absorbție în IR ale combinațiilor



niac. Monoclorocomplexul este deci deosebit de stabil iar din punct de vedere cinetic prezintă o inerție remarcabilă. Această stabilitate și inerție este explicabilă dacă ne gândim la următoarele: prin înlocuirea unui atom de clor sarcina ionului complex crește cu o unitate și astfel îndepărtarea unui ion negativ este îngreunată. Pe de altă parte între atomul central și clor acționează, în afară de legătura π , și o legătură σ , ceea ce poate să mărească sarcina efectivă nucleară a atomului de cobalt. Astfel se întăresc toate legăturile între atomul central și liganzi.

Pe baza experiențelor noastre nu putem răspunde la întrebarea dacă reacțiile de substituție decurg cu sau fără păstrarea configurației geometrice inițiale. Ținând cont însă de alte reacții de substituție studiate din acest punct de vedere, ne putem aștepta la formarea ambilor izomeri geometrici.

Din datele tabelului I reiese că substituirea unui atom de clor, în cazul unor amine nu este posibilă. În această privință un rol foarte important îl joacă factorul steric, ceea ce rezultă clar din următorul exemplu: pe când piridina și β - sau γ -picolina intră ușor în sfera interioară a complexului, cu α -picolina nu are loc această reacție. Astfel de exemple sînt numeroase.

Impedimentul reacției poate fi cauzate și de un alt factor. Aminele organice care conțin substituenți electronofili (nitroanilină) nu înlocuiesc halogenul din sfera interioară, deoarece proprietatea donoare a atomului de azot slăbește atît de puternic încît nu mai este posibilă formarea unei legături coordinative stabile între N și Co.

Este un fapt foarte interesant că aminele, care din motivele arătate nu intră în sfera interioară a complexului, înlesnesc reacția de izomerizare a complecșilor, adică formarea violeo-sărurilor. Pentru explicarea acestui fenomen vom continua cercetările în această direcție. Probabil concentrația ionilor de hidroxil determinată de prezența aminelor joacă un rol important reacțiile de izomerizare.

De asemenea sînt necesare noi cercetări pentru explicarea reacției arătate în punctul C).

În prezenta lucrare s-au descris sinteza și unele proprietăți a 30 de combinații noi, derivați ai cationilor I $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPy}]^{++}$ $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta\text{-Picolin}]^{++}$ și $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta\text{-Picolin}]^{++}$. Asupra acestor combinații s-au efectuat măsurători spectrofotometrice UV și IR.

BIBLIOGRAFIE

1. S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. [2], **41**, 440 (1890).
2. A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **386**, 1 (1912).
3. A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges., **44**, 1887 (1911).
4. A. Jaeger, Z. anorg. Chem. **170**, 370 (1928).
5. H. Meisenheimer și B. Kiderlen, Liebigs Ann. Chem. **433**, 217 (1924).
6. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, [5], **3**, 2270 (1936).
7. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, [5], **4**, 1783 (1937).

8. J. Bailar și J. B. Work, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 176 (1945).
9. J. Bailar și I. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 171 (1945).
10. J. P. Faust și J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6346 (1954).
11. S. Mizushima, J. Nakagawa și J. V. Quagliano, J. Chem. Phys., **23**, 1367 (1955).
12. D. G. Hill și A. F. Rosenberg, J. Chem. Phys. **24**, 1219 (1956).
13. P. E. Merritt și S. E. Wiberley, J. Phys. Chem. **59**, 55 (1955).

REACTIONS ZAMESHENIA ORGANICHESKIMI AMINAMI U KOMPLEKSA TRANS- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

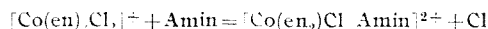
(Р е з ю м е)

Изучены реакции замещения у комплекса транс $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с 40 алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами.

Кроме уже исследованных с этой точки зрения аминов были использованы и следующие амины при вышеуказанной реакции: амино-циклогексан, моно-, ди- и триэтанолламин, трис-гидрокси-метил-амино-метан, диметиламино этанол, о- и п-этил-анилин, 4-амино-м-ксилол, 2-этил-5-хлор-анилин, 2-этил-5-бром-анилин, 2-этил-4-нитро-анилин, 4-этил-2-нитро-анилин, о-амино-фенол, м-амино-фенол, м-толуилендиамин, п, п-диамино-дифенилметан, 2-амино-пиридин и α -, β -, γ -пиколин, 2,6-лютинин, 2,4,6-коллиндин, хиनाльдин, хинолин, изо-хинолин.

В присутствии аминов могут иметь место следующие превращения:

- 1) Замещение одного атома хлора молекулой амина, согласно уравнению:
- 2) Геометрическая перегруппировка транс-шс.



- 3) Образование триэтилениамина-кобальтового катиона: $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$

Направление реакции зависит от нескольких факторов, а именно: от природы и основности аминов, природы и положения заместителей на ароматическом ядре в случае ароматических аминов, от стерических факторов и т.д.

Монохлорокомплекс, полученный вследствие реакций замещения, отличается особой устойчивостью и инертностью.

Для уяснения реакций 2) и 3) необходимы новые исследования. Вероятно, в случае 2) концентрация ионов H^+ , установленная присутствием аминов, играет важную роль.

Описаны синтез и свойства 30 новых соединений, производных катионов: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPu}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\beta\text{-пиколин})]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\gamma\text{-пиколин})]^{2+}$. Произведены и спектрофотометрические измерения в УФ и ИК областях над последними соединениями.

RÉACTIONS DE SUBSTITUTION AVEC DES AMINES ORGANIQUES DANS LE COMPLEXE TRANS- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

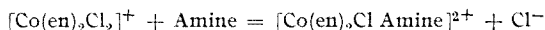
(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié les réactions de substitution du complexe trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ à 40 amines aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques.

Outre les amines déjà étudiées à ce point de vue, on a employé dans la réaction ci-dessus les amines suivantes: amino-cyclohexane, mono-, di- et triéthanolamine, tri-hydroxy-méthyle-amino-méthane, diméthylamino-éthanol, o- et p-éthyle-aniline, amino-m-xylène, 2-éthyle-5-chlore-aniline, 2-éthyle-5-brome-aniline, 2-éthyle-4-nitro-aniline, 4-éthyle-2-nitro-aniline, o-amino-phénol, m-amino-phénol, m-toluilenediamine, p,p-diamino-diphénylméthane, 2-amino-pyridine, et α - β -picoline, 2, 6-lutidine, 2,4,6-collidine, quinaldine, quinoline, isoquinoline.

En présence des amines peuvent avoir lieu les transformations suivantes:

1. Remplacement d'un atome de chlore par une molécule d'amine selon l'équation:



2. Transposition géométrique trans-cis.

3. Formation du cation triéthylènediamine-cobaltique: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

La direction de la réaction dépend de plusieurs facteurs: la nature et la basicité des amines, la nature et la position des substituants sur le noyau aromatique dans le cas des amines aromatiques, les facteurs stériques etc.

Le monochloro-complexe résultant des réactions de substitution se fait remarquer par une stabilité et une inertie particulières.

De nouvelles recherches sont nécessaires pour éclaircir les réactions 2. et 3. Il est probable que dans le cas de 2 la concentration en ions de OH^- établie par la présence des amines joue un rôle important.

Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés de 30 combinaisons nouvelles, des dérivés des cations: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClPy}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \beta\text{-Picoline}]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \gamma\text{-Picoline}]^{2+}$. On a effectué également des mesures spectrophotométriques dans l'UV et l'IR sur ces dernières combinaisons.

STUDIUL ASUPRA SULFONAMIDELOR, BENZAMIDELOR ȘI AMINOBNZHIDRAZIDELOR (XIX)

Solubilitatea aminobenzhidrazidelor în diferiți dizolvenți

de

CONSTANTIN GIL MACAROVICI, membru corespondent al Academiei și VIRGIL BOTA

În studiul conductometric asupra aminobenzhidrazidelor [1] s-a observat solubilitatea mai mare a meta-aminobenzhidrazidei în comparație cu orto- și para aminobenzhidrazidele. Având în vedere că studiul acestor substanțe a fost efectuat în soluție s-a considerat interesant să se urmărească solubilitatea aminohidrazidelor în diferiți solvenți mai des folosiți, care să nu reacționeze cu substanțele respective, cum sînt: apă, alcool etilic, alcool metilic, cloroform, benzen și tetraclorură de carbon.

S-au derminat solubilitățile o-, m-, p-aminobenzhidrazidelor și a benzhidrazidei, asupra cărora nu s-au găsit date cantitative în literatură. Datele obținute pentru solubilitatea în apă s-au comparat cu solubilitățile în apă ale acizilor aminobenzoici corespunzători [2].

Partea experimentală. Pentru determinarea solubilității hidrazidelor s-a procedat în modul următor:

În fiole cu dop rodat s-au făcut soluții saturate menținind fiolele într-un ultratermostat tip Vobser, la temperatură constantă de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$, timp de 8 ore, agitînd din 30 în 30 minute. După acest timp s-au scos din fiole, cu ajutorul unei pipete, cite 2 ml de soluție, care s-au trecut în creuzete aduse în prealabil la pondere constantă.

Soluțiile se evaporă prin introducerea creuzetelor în etuvă încălzită la următoarele temperaturi: 75°C pentru soluțiile în alcool metilic și cloroform; 85°C pentru soluțiile în alcool etilic, benzen și tetraclorură de carbon și la $105-110^{\circ}\text{C}$ pentru soluțiile în apă. Evaporarea s-a făcut pînă la pondere constantă. După cîntărire, prin determinarea punctului de topire s-a controlat dacă substanțele nu au suferit schimbări în timpul evaporării soluțiilor.

În tabelul 1 sînt date rezultatele experimentale privind solubilitatea hidrazidelor exprimată în grame substanță găsită după evaporarea a 2 ml soluție. În tabelul 2 sînt cuprinse solubilitățile substanțelor calculate pentru 100 ml soluție saturată la 20°C .

În cele ce urmează și în tabele, substanțele studiate se notează astfel: BH benzhidrazida, o-ABH orto-aminobenzhidrazida, m-ABH meta-aminobenzhidrazida și p-ABH para-aminobenzhidrazida. Solvenții utilizați pentru determinarea solubilității au fost purificați și anhidrifcați după cum urmează:

- apă bidistilată pe KMnO_4 și NaOH ;
- benzen chimic pur, distilat și păstrat pe sodiu metalic;
- cloroform chimic pur păstrat pe CaCl_2 anhidră și apoi distilat, îndepărtîndu-se capetele de distilare;

Tabel 1

Cantitatea de substanță în grame conținută în 2 ml soluție saturată la 20° C

Solventul	BH p.t. = 112,5 °C	o-ABH p.t. = 121 °C	m-ABH p.t. = 77 °C	p-ABH p.t. = 220 °C
Apă p.f. = 100 °C	0,0375	0,0446	0,7093	0,0122
Etanol p.f. = 78 °C	0,1150	0,0444	0,2076	0,0051
Metanol p.f. = 65 °C	0,3672	0,1235	0,8812	0,0166
Cloroform p.f. = 78 °C	0,0886	0,0222	0,1234	0,0012
Benzen p.f. = 80 °C	0,0040	0,0034	0,0015	0,0004
Tetraclorură de carbon p.f. = 77 °C	0,0022	0,0016	0,0016	0,0018

Tabel 2

Cantitatea de substanțe în grame calculată pentru 100 ml soluție saturată la 20° C

Solvent	BH	o-ABH	m-ABH	p-ABH
Apă $\mu = 1,840$ $\epsilon = 80,5$	1,875	2,230	35,465	0,610
Etanol $\mu = 1,69$ $\epsilon = 27,8$	5,750	2,220	10,380	0,255
Metanol $\mu = 1,68$ $\epsilon = 35,4$	18,36	6,175	44,060	0,830
Cloroform $\mu = 1,2$ $\epsilon = 4,8$	4,430	1,111	6,170	0,060
Benzen $\mu = 0$ $\epsilon = 2,28$	0,200	0,170	0,075	0,020
Tetraclorură de carbon $\mu = 0$ $\epsilon = 2,23$	0,110	0,080	0,080	0,090

— alcool metilic a fost anhidrificat cu metilat de magneziu după metoda Bjerrum și Zechmeister [3];

— alcool etilic a fost anhidrificat prin distilare de pe CaO și apoi cu etilat de magneziu după metoda lui Lund și Bjerrum [4];

— tetraclorură de carbon chimic pură redistilată.

Solubilitățile în apă ale acizilor benzoici corespunzători sînt următoarele [2]: ac. benzoic 0,27%, ac. orto-aminobenzoic 0,3%, ac. meta-aminobenzoic 0,6% și ac. para-aminobenzoic 0,3%.

Rezultate și discuții. Examinarea solubilităților benzhidrazidei și a aminobenzhidrazidelor duce la următoarele constatări:

Solubilitatea acestor substanțe este mai mare în solvenți ionizanți, cu constantă dielectrică mare (apă, metanol, etanol), decît în solvenți cu ϵ mic (clorofom, benzen, tetraclorură de carbon). Substanțele studiate au cea mai mare solubilitate în alcool metilic, descrescînd în ordinea $m\text{-ABH} > \text{BH} > o\text{-ABH} > p\text{-ABH}$.

În aceeași ordine descrește și solubilitatea lor în alcool etilic, dar este comparativ mai mică decît în alcool metilic. Dintre solvenți organici cu ϵ mic, cea mai mare solubilitate o prezintă în clorofom, menținîndu-se aceeași ordine ca în alcoolii utilizați aici.

Aminobenzhidrazidele sînt și mai puțin solubile în benzen și tetraclorură de carbon, descrescînd în ordinea $\text{BH} > o\text{-ABH} > m\text{-ABH} > p\text{-ABH}$.

Solubilitatea acestor substanțe în apă este mai mică decît în etanol și descrește în ordinea: $m\text{-ABH} > o\text{-ABH} > \text{BH} > p\text{-ABH}$. Solubilitatea în apă a hidrazidelor este mai mare decît a acizilor corespunzători. Comparativ avem următoarea situație:

BH este de 6,9 ori mai solubilă decît acidul benzoic,

o-ABH este de 7,4 ori mai solubilă decît acidul o-aminobenzoic,

m-ABH este de 59,3 ori mai solubilă decît acidul m-aminobenzoic,

p-ABH este de 2,03 ori mai solubilă decît acidul p-aminobenzoic.

Interpretarea datelor experimentale permite să se tragă cîteva concluzii calitative privind structura acestor substanțe și fenomenele care au loc la dizolvarea lor în solvenții amintiți.

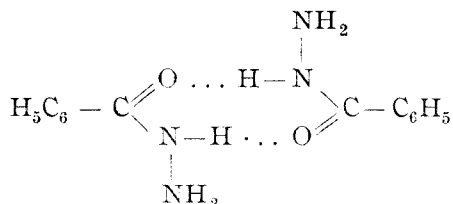
Se știe că dizolvarea unei substanțe solide într-un solvent la temperatura dată, depinde de mai mulți factori (energia de legătură a moleculelor în rețeaua cristalină; energia de legătură dintre moleculele dizolvantului; energia legăturilor care se formează între moleculele substanței dizolvate și dizolvant ș.a.).

În ceea ce privește energia de legătură a moleculelor din rețeaua cristalină nu s-au găsit date asupra substanțelor studiate. Pentru a putea trage unele concluzii calitative privind energia de rețea a hidrazidelor, se dau punctele de topire ale acidului benzoic și ale acizilor o-, m- și p-aminobenzoici, în comparație cu cele ale hidrazidelor corespunzătoare:

	p.t. °C		p.t. °C	diferență p.t. °C
ac. benzoic	121	BH	112,5	- 8,5
ac. o-aminobenzoic	145	o-ABH	121	-24
ac. m-aminobenzoic	170	m-ABH	77	-93
ac. p-aminobenzoic	187	p-ABH	220	+33

Exceptînd para-derivații, punctele de topire ale hidrazidelor sînt mai mici decît ale acizilor respectivi, cea mai mare diferență prezentînd-o meta-derivații, care au și cea mai mare solubilitate în solvenți polari.

La benzhidrazidă și aminobenzhidrazide aceste asociații în stare solidă se realizează între atomul de oxigen carbonilic a unei molecule și atomul de hidrogen de la azotul substituit al altei molecule, atom care are un caracter mai acid decât hidrogenii de la gruparea NH_2 terminală. Legătura de hidrogen s-ar forma astfel :



Aceste legături de hidrogen sînt mai slabe decît forțele de atracție electrostatice dintre molecule și se desfac mai ușor sub acțiunea solvenților, formînd legături de hidrogen cu aceștia.

În solvenții cu care nu pot forma legături de hidrogen, solubilitatea este mult mai mică, iar diferențele de solubilitate între benzhidrazidă și orto-, meta-derivați sînt mici. Acestea arată că la dizolvarea hidrazidelor, în afară de energia de rețea, are o importanță deosebită și formarea legăturilor de hidrogen substanță-solvent.

Solubilitatea para-aminobenzhidrazidei este comparativ cea mai mică în toți solvenții studiați, fapt ce ne face să considerăm că energia ei de rețea este mult mai mare decît la celelalte benzhidrazide.

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

1. C. Gh. Macarovic și V. Bota, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9**, 137 (1958).
2. *Manualul chimistului*, vol. I, Ed. AGIR, București, 1948, p. 184 și 188.
3. N. Bjerrum și L. Zechmeister, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 894 (1923).
4. H. Lund și N. Bjerrum, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 210 (1931).
5. *Dictionary of organic compounds*, vol. I, Ed. I. Heilbronn, Londra, 1945, p. 61 și 225.
6. C. D. Nenițescu, *Tratat de chimie organică*, I, Ed. tehn., București, 1956, p. 683.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОНАМИДОВ, БЕНЗАМИДОВ И АМИНОБЕНЗГИДРАЗИДОВ (XIX)

Растворимость аминобензгидразидов в различных растворителях

(Резюме)

Определена растворимость аминобензгидразидов в различных растворителях (вода, этанол, метанол, хлороформ, бензол и четырёххлористый углерод), для которых в литературе не имеется количественных данных. В первой таблице приведены граммы вещества, растворённого в 2 мл насыщенного раствора при 20°C.

Определения произведены взвешиванием остатка, полученного после выпаривания 2 мл раствора, насыщенного при 20°C. Выпаривание произведено при различных температурах в зависимости от природы растворителя.

После выпаривания и высушивания до постоянного веса была проверена точка плавления соответствующих веществ.

Из полученных результатов установлено, что бензгидразид (ВН) и о-, м- и п-аминобензгидразиды (о-, м-, п-АВН) представляют наибольшую растворимость в метаноле, причём они убывают по порядку м-АВН, >ВН, >о-АВН, >п-АВН. Их растворимость в этаноле убывает по тому же порядку, но она сравнительно меньше. В растворителях с малым ϵ они имеют наибольшую растворимость в хлороформе, причём сохраняется тот же порядок как и в спиртах. В бензоле и четырёххлористом углероде они имеют наименьшую растворимость, причём она убывает по порядку ВН, >о-АВН, >м-АВН, >п-АВН. Растворимость в воде меньше, чем в этаноле, причём она убывает по порядку м-АВН, >о-АВН, >ВН, >п-АВН. Растворимость гидразидов в воде немного больше, чем у соответствующих кислот, для которых имеются данные в литературе.

Из обсуждения экспериментальных данных вытекают некоторые качественные выводы относительно строения этих веществ и явлений, происходящих при их растворении в используемых растворителях.

Растворимость п-АВН сравнительно меньше во всех указанных растворителях, вероятно из-за того, что энергия решётки намного больше, чем у остальных аминобензгидразидов.

У последних при растворении в воде и спиртах очень вероятно образуются водородные связи между веществами и растворителем.

ETUDE DES SULFONAMIDES, BENZAMIDES ET AMINOBENZHYDRAZIDES (XIX)

Solubilité des aminobenzhydrazides dans les différents dissolvants

(R é s u m é)

Les auteurs déterminent les solubilités des aminobenzhydrazides dans différents dissolvants (eau, éthanol, méthanol, chloroforme, benzène et tétrachlorure de carbone) pour lesquels la littérature respective ne fournit pas de données quantitatives. Le tableau 1 présente les grammes de substance dissoute dans 2 ml de solution saturée à 20°C, et le tableau 2, les quantités de substance en grammes calculées pour 100 ml de solution saturée à 20°C.

Les déterminations ont été effectuées par pesée du résidu demeuré après évaporation de 2 ml de solution saturée à 20°C. Les évaporations ont eu lieu à différentes températures suivant la nature du dissolvant.

Après évaporation et séchage à poids constant, on a vérifié le point de fusion des substances respectives.

D'après les résultats obtenus on constate que la benzhydrazide (BH) et les о-, м- et п-аминобензгидразиды (о-, м-, п-АВН) ont la plus grande solubilité dans le méthanol, celle-ci décroissant dans l'ordre м-АВН > ВН > о-АВН > п-АВН. Leur solubilité dans l'éthanol décroît dans le même ordre mais est comparativement plus réduite. Dans les dissolvants à petit ϵ , la plus grande solubilité est donnée par le chloroforme, le même ordre que pour les alcools se maintenant. C'est dans le benzène et le tétrachlorure de carbone que la dissolution est la plus faible, celle-ci décroissant dans l'ordre ВН > о-АВН > м-АВН > п-АВН. La solubilité dans l'eau est plus faible que dans l'éthanol; elle décroît dans l'ordre м-АВН > о-АВН > ВН > п-АВН. La solubilité des hydrazides dans l'eau est bien plus élevée que celle des acides correspondants pour lesquels des données sont fournies par la littérature.

De l'interprétation des données expérimentales on a déduit quelques conclusions qualitatives sur la structure de ces substances et les phénomènes qui ont lieu dans les dissolvants utilisés.

La solubilité п-АВН est comparativement plus faible dans tous les dissolvants mentionnés, probablement parce que l'énergie de réseau est beaucoup plus forte que pour les autres aminobenzhydrazides.

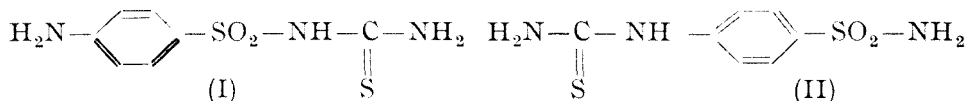
Il est très probable que, pour ces dernières, lors de leur dissolution dans des alcools, il se forme des liaisons d'hydrogène entre substances et dissolvant.

ÜBER SULFAMIDE MIT THIOHARNSTOFF-REST

MARIA IONESCU und IOAN PANEA

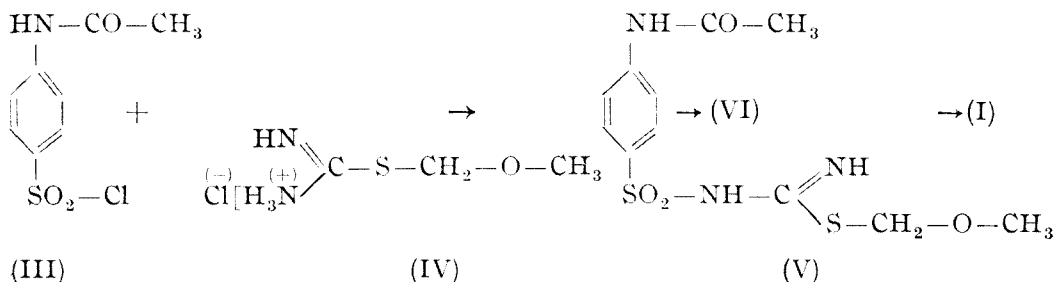
Besprochen wird die Individualität der beiden Sulfamide (I) und (II) mit Thioharnstoff-Rest, welche jedoch verschiedene chemo-therapeutische Eigenschaften aufweisen. Es werden Widersprüche in der Fachliteratur betreffend die Darstellung dieser beiden Isomere richtig gestellt, wozu auch das IR-Spektrum der beiden Verbindungen herbeigezogen wird.

Unter den Sulfamiden mit praktischer Bedeutung befinden sich auch zwei Isomere mit je einem Thioharnstoff-Rest und zwar handelt es sich dabei um p-Aminobenzolsulfthioharnstoff (I) — auch unter dem Namen Fontamid bekannt — und p-Sulfonamido-benzolthioharnstoff (II).



Die Synthese beider Isomere beruht auf Patenten aus dem Jahr 1940.

Die synthetische Konstitutionsbestimmung von (I) geht von p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid (III) aus, das mit S-Methoxymethylisothioharnstoffhydrochlorid (IV) in Gegenwart von Natriummethoxyd kondensiert wird [1–3]. Die Alkolyse dieses Kondensationsproduktes (V) liefert [1] das N-Acetylderivat (VI) von (I) (Schmp. 200,5°), welches leicht weiter zu (I) (Schmp. 172,5° [2] bzw. 175° [3]) entacetyliert werden kann.



Die für (I) angenommene Struktur wurde weiterhin durch Kondensation von I mit Chloraceton gesichert, wobei das substituierte 2-Amino-

Ausser den hier besprochenen Synthesen sind in der Literatur noch weitere Methoden zur Darstellung von I [11–24] bzw. II [25–28] angeführt, wobei tatsächlich das jeweils angenommene Isomere entsteht.

Dagegen behaupten andere Autoren [29–39] das Isomere I erhalten zu haben, während sie eigentlich zu II gelangten. Dies beweist, dass eine Klärung der verschiedenen Darstellungsmethoden erforderlich ist um Fehler zu vermeiden, da es sich um Verbindungen mit verschiedener physiologischer Wirkung handelt.

Alldies veranlasste uns nun je eine sichere Synthese zur Darstellung der beiden Isomere zu wiederholen, wobei wir uns überzeugen konnten, dass die angeführten Schmelzpunkte bzw. 175° für (I) und 200° (Zers.) für (II), stimmen.

Weiterhin haben wir das IR-Spektrum der beiden Isomere aufgenommen und verglichen. Erwartungsgemäss fanden wir beträchtliche Unterschiede im Gebiet der NH-Valenzschwingungen und das Isomere (II) zeigt bei 913 cm⁻¹ eine zusätzliche analytisch auswertbare Bande.

Das IR-Spektrum des Isomeren I erwies sich mit dem von G. S c h w e n k e r [40] angeführten identisch, während das Spektrum von II, unseres Wissens nach, noch nicht beschrieben wurde.

Wir haben nun einige fragwürdige Synthesen [29–39] wiederholt, wobei wir auf Grund des erzielten Schmelzpunktes und des IR-Spektrums behaupten können, dass in allen diesen Fällen (II) und nicht das Isomere (I) entsteht.

Gleichzeitig konnten wir noch feststellen, dass nach den Arbeitsvorschriften von M i g l i a r d i [41] und C h a r p e n t i e r [42] keiner der beiden Isomere mit Thioharnstoff-Rest entsteht.

1. Tabelle

Literaturangabe und Erscheinungsjahr	Schmp. °C	Entstandene Verbindung		Literaturangabe und Erscheinungsjahr	Schmp. °C	Entstandene Verbindung			
		I	II			I	II		
(1,2)	1940	172,5	I	—	(15)	1953	— (b)	I	—
(41)	1941	285	—	—	(16)	1953	— (c)	I	—
(3)	1942	175	I	—	(17)	1953	— (b)	I	—
(5)	1945	171,5–2	I	—	(18)	1954	— (c)	I	—
(11)	1946	182	I	—	(19)	1954	— (c)	I	—
(12)	1946	170	I	—	(35)	1954	200	—	II
(29)	1947	200	—	II	(36)	1954	200	—	II
(30)	1947	200–1	—	II	(37)	1954	200	—	II
(31)	1948	200	—	II	(38)	1954	195–8	—	II
(13)	1949	175	I	—	(20)	1955	197–8	—	II
(32)	1949	— (a)	—	II	(21)	1957	— (b)	I	—
(33)	1950	200–1	—	II	(7)	1958	169–70	I	—
(6)	1951	173	I	—	(22)	1959	— (c)	I	—
(42)	1951	250	—	—	(23)	1960	— (c)	I	—
(34)	1952	198–9	—	II	(24)	1962	— (c)	I	—
(14)	1953	172	I	—					

() – Von uns wiederholt – Schmp. 198°, also II.

() – Führt zu Acetylsulfathioharnstoff (IV) vom Schmp. 200°C, woraus I durch basische Hydrolyse entsteht [2].

() – Führt zu Acetylsulfathioharnstoff (VI), es wird jedoch kein Schmelzpunkt angegeben.

Um ein Gesamtbild betreffend die Synthese des Isomeren (I) zu erhalten, sind in der Tabelle 1 die von den verschiedenen Autoren angeführten Schmelzpunkte angegeben.

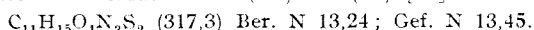
Beschreibung der Versuche. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im Laboratorium für Mikroanalysen des Lehrstuhls für organische Chemie ausgeführt und die IR-Spektren mit einem Doppelstrahlspektrophotometer UR-10 (Zeiss-Jena) als KBr-Presslinge aufgenommen.

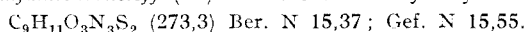
p-Acetylamino**benzolsulfochlorid** (III) wurde nach [43] dargestellt.

S-Methoxymethylisothioharnstoff**hydrochlorid** (IV) wurde aus Thioharnstoff und Chlormethylmethyläther synthetisiert [44].

p-Acetylamino**benzolsulfonyl**-(*S*-methoxymethyl)-isothioharnstoff (V) vom Schmp. 167° erhielten wir durch Kondensation von (III) mit (IV) [13].

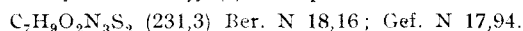


*N*₄-Acetylsulfathioharnstoff (VI) entsteht durch Hydrolyse von V [13] Schmp. 200,5°.



Die basische Hydrolyse von (VI) liefert [2]:

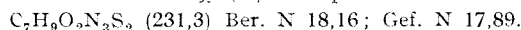
p-Aminobenzolsulfathioharnstoff (I) Schmp. 175°



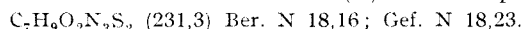
Sulfanilamid (VII) entsteht bei der basischen Hydrolyse des *N*₄-Acetylsulfanilamids [45], welches durch Versetzung von (III) mit Ammoniak erhalten wurde.

Die Kondensation von (VII) mit Kaliumrhodanid [10] ergibt:

p-Sulfonamidobenzolthioharnstoff (II) Schmp. 198°.



Durch Kondensation von *N*₄-Acetylsulfanilamid mit Kalium- bzw. Ammoniumrhodanid in saurem Medium entsteht direkt das Isomere (II) vom Schmp. 200° [32–34].



Nach den Vorschriften von Migliardi-Tapi [41] entsteht weder (I) noch (II).

L I T E R A T U R A N G A B E N

1. *Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R.T.* (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Schw. Pat. 213.905, 30. Mai 1940; Chem. Zentr., **1942 I**, 1781.
2. *Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R.T.* (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Schw. Pat. 215.400, 30. Mai 1940; Chem. Zentr., **1942 I**, 1910.
3. *Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R.T.* (Dr. Kereszty & Wolf), Schw. Pat. 216.269, 30. Mai 1940; Chem. Zentr. **1942 II**, 73.
4. *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, F. Pat. 848.175, 30. Dez. 1938; Chem. Zentr., **1940 I**, 3178.
5. L. C. Leitch, B. E. Baker und L. Brickman, *Canad. J. Research*, **23B**, 139 (1945).
6. W. Loop, E. Lührs und F. Redies (Nordmark-Werke) D.B. Pat. 804.324, 19. April, 1951; Chem. Abstr., **45**, 8041 (1951).
7. Z. Földi, T. Földi und A. Földi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **13**, 111 (1958).
8. G. M. Dyson, E. Pat. 517.682, 3. August 1938; Chem. Zentr., **1941 I**, 1063.
9. J. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1304.
10. K. Ganapathi, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **12**, 274–83 (1940); Chem. Zentr., **1941 II**, 1853.
11. F. Bergmann, S. Israelashwili und Z. Weinberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 761 (1946).
12. P. K. Das Gupta und P. Gupta, *J. Indian Chem. Soc.* **23**, 13 (1946); Chem. Abstr., **40**, 5711 (1946).

13. Z. Földi, A. Gerecs, J. Demjén und R. König, A. Pat. 2.444.926, 13. Juli 1948; Chem. Abstr. **43**, 686 (1949).
14. Z. Horii, S. Nakado und T. Ishii, Japan. Pat. 2374, 18. August 1950; Chem. Abstr., **47**, 2772 (1953).
15. R. Kubo und M. Hamano, Japan. Pat. 6163, 15. Okt. 1951; Chem. Abstr. **47**, 10.004 (1953).
16. T. Haga und S. Kobayashi, Japan. Pat. 6164, 15. Okt. 1951; Chem. Abstr. **47**, 10.004 (1953).
17. J. Klarer (Farbenfabrik n Bayer), D.B. Pat. 876.239, 16. Juni 1943; Chem. Zentr., **1953**, 5078.
18. Nippon Soda Co., Japan. Pat. 7218, 20. Nov. 1951; Chem. Abstr. **48**, 721 (1954).
19. B. E. Baker, L. Brickman und L. E. Ryan, Can. Pat. 484.142, 29. Nov. 1944; Chem. Zentr., **1954**, 1349.
20. Shinetsu Chemical Industries Co., Japan. Pat. 4168, 14. Okt. 1952; Chem. Abstr., **48**, 5215 (1954).
21. E. K. Wilip und A. V. E. Vendette, A. Pat. 2.738.355, 13. März 1956; Chem. Abstr. **51**, 2031 (1957).
22. H. Wesche und U. Siegmund (VEB Farbenfabrik Wolfen) D.A.S. Pat. 1.038.032, 19. Sept. 1956; Chem. Zentr., **1959**, 15.445.
23. VEB Farbenfabrik Wolfen, E. Pat. 814.484, 12. Okt. 1956; Chem. Zentr., **1960**, 2963.
24. A. Novacek, B. Vondracek, M. Ulrich und F. Stejskal, Chech. Pat. 97.876, 15. Jan. 1961; Chem. Abstr., **56**, 4681 (1962).
25. N. Uyei, T. Kitazawa, M. Yabe und S. Hagiwara, J. Pharm. Soc. Japan **65** No. 4A, 11 (1945); Chem. Abstr., **45**, 4407 (1951).
26. J. Cech, Collection Czech. Chem. Commun. **15**, 570-2 (1950); Chem. Abstr., **45**, 9534 (1951).
27. E. Riesz und D. Chirila, Bol. Soc. Chilena Quim. **10**, No. 1, 6 (1960); Chem. Abstr., **56**, 5965 (1962).
28. G. Mazonne, Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania (4) **6**, 631 (1960); Chem. Abstr., **58**, 6829 (1963).
29. Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, E. Pat. 589.730, 27. Juni 1947; Chem. Abstr. **42**, 926 (1948).
30. Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, E. Pat. 595.771, 16. Dez. 1947; Chem. Abstr. **42**, 4202 (1948).
31. Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, E. Pat. 595.777, 16. Dez. 1947; Chem. Abstr. **42**, 4202 (1948).
32. Cilag, Chemisches industrielles Laboratorium A.-G. Schwz. Pat. 230.069, 15. Dez. 1943; Chem. Abstr., **43**, 3034 (1949).
33. M. Arquet und P. Charpentier, A. Pat. 2.498.782, 28. Feb. 1950; Chem. Abstr., **44**, 4928 (1950).
34. A. Silberg, D. Bedeleanu, D. Tefas und S. Tragor, Studii și Cercetări Ști. Chim. Fil. Cluj, **3**, 52 (1952).
35. P. Viaud, D.B. Pat. 886.600, 4. März 1943; Chem. Abstr. **1954**, 376.
36. P. Charpentier, D.B. Pat. 799.037, 14. Dez. 1943; Chem. Zentr., **1954**, 2007.
37. P. Charpentier, A. Pat. 2.545.764, 26. Juni 1946; Chem. Zentr., **1954**, 4485.
38. M. Izumi und M. Yokoo, Japan Pat. 5129, 5. Dez. 1952; Chem. Abstr. **48**, 8823 (1954).
39. M. Momoi und O. Yamaguchi, Japan Pat. 3136, 2. Juni 1954; Chem. Abstr., **49**, 6302 (1955).
40. G. Schwenker, Arch. Pharm. Ber. Deutsch. Pharm. Ges., **Bd. 295/67**, 753 (1962).
41. G. Migliardi und G. Tapi, Arch. Scienze biol. **27**, 164 (1941) Turin; Chem. Zentr., **1941 II**, 3055.
42. P. Charpentier, A. Pat. 2.545.764, 20. März 1951; Chem. Abstr., **45**, 7144 (1951).
43. R. Asmus, *Organische Synthesen* Bd. I, Friedr. Vieweg. & Sohn, Braunschweig, 1937, S. 8 und 376.
44. T. B. Johnson und J. M. Sprague, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2440 (1937).
45. P. Gelmo, J. Prakt. Chem., **77**, 371 (1908).

ASUPRA SULFAMIDELOR CU REST DE TIUREE

(R e z u m a t)

Se precizează individualitatea celor două sulfamide cu rest tioureic (I) și (II), prin reproducerea unor sinteze doveditoare de constituție precum și prin interpretarea spectrelor în IR a celor doi izomeri. Astfel, izomerul (I) se obține condensind [1-3] p-acetilamino-benzensulfaciurură (III) cu clorhidratul S-metoximetil-isotiourei (IV) în prezență de metoxid de sodiu, urmată de alcooliza lui (V) și hidroliza alcalină a N₄-acetilsulfaniltiourei (VI) astfel formate. (I) are Pt. = 175°. Structura sa se confirmă prin obținerea unui 2-aminotiazol substituit la condensarea cu cloracetona produs ce poate fi obținut și prin sinteză directă [4]. Se indică și alte metode de obținere a izomerului (I) [5-7 și 11-24].

Sinteza doveditoare de constituție pentru izomerul (II) se bazează pe aditia amoniacului la p-sulfonaminobenzentioicarbimidă [8]. Combinația (II) are P.t. = 200°. Pe lângă această metodă se mai indică și alte căi de obținere [9-10, 25-28]. Structura izomerului (II) a fost dovedită [10] prin obținerea unui 2-aminotiazol substituit la condensarea sa cu 1,2-dicloretenă.

Faptul că, o serie de cercetători [29-39] susțin obținerea izomerului (I) — pe cind în realitate conform punctului de topire obțin izomerul (II) — impunea o clarificare pentru evitarea unor erori, fiind vorba de substanțe fiziologic active.

Prin reproducerea unor sinteze ne-am putut convinge că PT = 175° (I) respectiv 200° (II) sînt corecte. Interpretarea spectrelor în IR susține precizarea sintetică făcută mai sus — existind deosebiri evidente în domeniul vibrațiilor de valență — NH, iar vibrația de la 913 cm⁻¹ (izomerul II) se pretează la valorificări analitice cantitative. În urma precizărilor făcute, a reproducerii unor sinteze îndoelnice [29-39] putem afirma că ele duc la izomerul (II) și nu la (I). De asemenea am constatat că, lucrînd după indicațiile Migliardi [41], respectiv Charpentier [42] nu se obține nici unul din cei doi izomeri (I și II).

О СУЛЬФАМИДАХ С ОСТАТКОМ ТИОМОЧЕВИНЫ

(Р е з ю м е)

Уточняется индивидуальность двух сульфамидов с тиомочевинным остатком (I) и (II) посредством воспроизведения синтезов, доказывающих их строение, а также при помощи обсуждения спектров в ИК области этих двух изомеров. Таким образом, изомер (I) получается путём конденсации p-ацетиламинобензолсульфохлорида (III) с хлоридратом S-метоксиметилизотиомочевины (IV) в присутствии метоксида натрия, алколизом продукта (V) и щелочным гидролизом N₄-ацетия-сульфанилтиомочевины (VI), полученной таким образом. Соединение (I) имеет т.пл. = 175°. Его строение подтверждается получением замещённого 2-аминотиазола при конденсации с хлорацетоном — продукт, который получается и прямым синтезом [4]. Указаны и другие методы получения изомера (I) [5-7 и 11-24].

Синтез, доказывающий строение изомера (II), основан на присоединении аммиака к p-сульфонаминобензолтиокарбимиду [8]. Соединение (II) имеет т.пл. = 200°. Кроме этого метода указаны и другие пути получения [9-10, 25-28]. Строение изомера (II) было доказано [10] получением замещённого 2-аминотиазола при его конденсации с 1,2-дихлорэтиленом.

Тот факт, что ряд исследователей [29-39] утверждают получение изомера (I) — в то время как в действительности согласно точки плавления они получают изомер (II) — требовал уяснения во избежание ошибок, так как идет речь о физиологически активных веществах.

Посредством воспроизведения некоторых синтезов авторы убедились в том, что т.пл. = 175° (I), соответственно 200° (II), являются правильными. Обсуждение спектров в ИК области подтверждает вышеуказанное синтетическое уточнение, причём имеются очевидные различия в области —NH валентных колебаний, а колебание 913 см⁻¹ (изомер II) применимо к количественным аналитическим определениям. Вследствие сделанных уточнений и воспроизведения сомнительных синтезов [29-39] можем утверждать, что они ведут к изомеру (II), а не к (I). Авторы также заметили, что, работая по указаниям Migliardi [41], соответственно Шарпантье [42], не получается ни один из двух указанных изомеров (I и II).

FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR (II)*

Condensarea benzaldehidei și a nitrobenzaldehydelor cu cianhidrina
ciclohexanonei

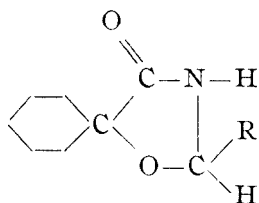
de

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

Oxazolidone-(4), substituie în pozițiile 2 și 5 cu radicali aromatici, se obțin ca produși secundari la sinteza oxazolilor prin metoda Fischer [2]. Structura lor corectă, precum și condițiile optime de formare, au fost precizate [3, 4, 5, 6], elaborându-se și un mecanism de reacție.

În studii anterioare [1] am aplicat metoda Fischer la nitrobenzaldehyde, izolând 2-nitrofenil-5-fenil-oxazolii și oxazolidonele respective, obținute prin condensare cu cianhidrina benzaldehidei.

Ne-am ocupat în continuare de studiul condensării benzaldehidei cu cianhidrina ciclohexanonei, în soluție eterică la temperatura de 0°, în prezență de acid clorhidric gazos, cu care ocazie am obținut ca produs principal de reacție 2-fenil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (I):

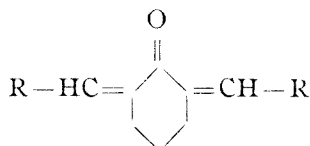


I R = C₆H₅

III R = C₆H₄NO₂(m)

IV R = C₆H₄NO₂(o)

deoarece în clasa acestor spirooxazolidone formarea oxazolilor nu este posibilă din cauza prezenței unui atom de carbon spiranic. Ca produs secundar am izolat de data aceasta 2.6-bisbenzilidenciclohexanona (II):



II R = C₆H₅

V R = C₆H₄NO₂(o)

VI R = C₆H₄NO₂(p)

* Nota I vezi bibliografia, [1]

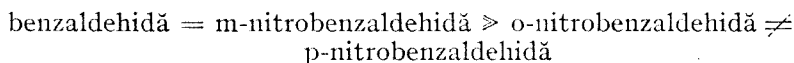
care se obține în cantitate foarte mică (sub 2%). Așadar și în aceste condiții de reacție se manifestă mobilitatea atomilor de hidrogen din α față de gruparea carbonil din ciclohexanonă, cu toate că această grupare este sub formă de cianhidrină. Produsul (II) se formează exclusiv din componente prin condensare în mediu bazic [7]. Faptul că nu se izolează cianhidrina 2.6-bisbenzilidenciclohexanonei, ci substanța (II) identică cu cea descrisă în literatură [7], se explică prin aceea că prezența a celor două perechi de electroni π favorizează refacerea grupării carbonilice prin scindare de acid cianhidric. S-ar putea presupune că și ciclohexanoncianhidrina este în oarecare măsură disociată [3, 5], dar atunci ar fi trebuit să se formeze și o 2.5-dispirociclohexilidenoxazolidonă-(4) ceea ce nu este cazul.

Lucrând cu m-nitrobenzaldehydă, condensarea decurge obținând ca unic produs 2-(m-nitrofenil)-5-spirociclohexiliden-oxazolidonă-(4) (III) în condițiile de lucru date.

De asemenea o-nitrobenzaldehyda reacționează în același fel cu cianhidrina ciclohexanonei, dar se formează în cantitate aproape egală 2-(o-nitrofenil)-5-spirociclohexiliden-oxazolidonă-(4) (IV) și 2.6-bis-o-nitrobenziliden-ciclohexanonă (V). Menționăm că, spre deosebire de cele constatate anterior [1] când am izolat și caracterizat doi izomeri ai 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidonei-(4), în acest caz se formează, din motive sterice, o singură spirooxazolidonă (IV).

Cu p-nitrobenzaldehyda, în aceleași condiții de lucru, se formează însă exclusiv 2.6-bis-p-nitrobenziliden-ciclohexanonă (VI), a cărei structură s-a stabilit pe baza rezultatelor analizei elementare cantitative, prin adiția bromului la dubla legătură și prin oxidare cu acid azotic, când a rezultat acidul p-nitrobenzoic.

Așadar cianhidrina ciclohexanonei reacționează cu alchidele aromatice, luate în studiu în două moduri diferite, și anume: la benzaldehydă și la m-nitrobenzaldehydă predomină reacția de formare a spirooxazolidonelor (I resp. III), pe când la o-nitrobenzaldehydă, alături de reacția care duce la obținerea oxazolidonei (IV), are loc în egală măsură reacția de condensare de tip aldolic din care rezultă produsul (V). Acesta din urmă devine unicul mod de condensare la p-nitrobenzaldehydă, când se obține numai produsul (VI). Remarcăm dependența închiderii ciclului oxazolidonic de stabilitatea produșilor de adiție la grupa carbonil, căci spirooxazolidone se obțin în următoarea ordine de la:



iar stabilitatea produșilor de adiție la funcțiunea carbonil scade de la p-nitrobenzaldehydă spre benzaldehydă.

Încercând acțiunea agenților alchilanți și acilanți asupra spirooxazolidonelor, am constatat că (I) și (III) se acetilează cu anhidridă acetică obținându-se produșii N-acetilați (VII) și (VIII), iar cu sulfat de metil rezultă N-metilderivații (IX) și (X). Menționăm că diazometanul nu reacționează cu oxazolidonele.

În cazul oxazolidonei (IV) nu ne-a reușit nici acetilarea și nici metilarea. Am putut constata că acest insucces se datorește unui impediment steric, construind, din calote Courtauld, modelul moleculei. Pe model se vede clar, că din cauza orînduirii spațiale a moleculei, funcțiunea nitro-în poziția orto- împiedică atașarea la azot a unui substituent mai voluminos decît hidrogenul. Totodată modelul moleculei arată posibilitatea existenței numai a unei singure forme pentru spirooxazolidona (IV) spre deosebire de 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona-(4) [1], la care există posibilitatea de stereoisomerie cis-trans, ceea ce concordă cu rezultatele noastre sintetice.

Partea experimentală. Punctele de topire sînt necorectate. Microanalizele elementare au fost făcute în laboratoarele de microanaliză ale Catedrei de chimie organică a Universității „Babeș-Bolyai” și Institutului de chimie al Academiei, filiala Cluj.

Spectrele IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru cu fascicul dublu model UR-10 (Zeiss-Jena) pe substanțele în stare solidă sub formă de pastile cu KBr.

2-Fenil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (I).

5 g ciclohexanoncianhidrină proaspăt distilată (0,039 moli) se amestecă cu 5 cm³ (5,25 g, 0,048 moli) benzaldehidă dizolvată în 50 cm³ eter. Se răcește la 0° și se introduce timp de 2 ore un curent de acid clorhidric gazos (cca. 1 bulă/sec.) uscat pe H₂SO₄ conc. Soluția slab galbenă se înroșește puternic în timpul reacției. Se lasă 24 ore în vas închis. Se filtrează, eterul se evaporă la rece pînă la sec sub presiune redusă.

Reziduul cristalin se spală cu alcool metilic rece, se filtrează și se recrystalizează din alcool etilic în prezență de cărbune animal. Se obțin 5 g (70,6%) de prisme incolore lucioase cu p.t. 135°.

C₁₄H₁₇NO₂ (231,53) Calculat: C% 72,73 H% 7,39 N% 6,05
Găsit: C% 73,13 H% 7,70 N% 5,91

2.6-Bis-benziliden-ciclohexanona (II).

a) Substanța solidă, rămasă la filtrarea soluției eterice de mai sus (cca. 1 g) se recrystalizează din alcool etilic p.t. 118°.

b) Prin condensarea benzaldehidei cu ciclohexanona în mediu bazic conform [7] se ajunge la aceeași substanță cu p.t. 118°. Proba amestecului nu dă depresiune.

2.6-Dibrom-2.6-bis-w-brombenzil-ciclohexanona.

1 g (II) (0,0037 moli) se dizolvă la cald în 15 cm³ acid acetic glacial și se răcește la 0°. Se adaugă cite 1 cm³ (0,019 moli) Br₂ dizolvat în 5 cm³ acid acetic glacial, de patru ori. Apoi se lasă peste noapte și se filtrează precipitatul depus. Se recrystalizează din acetona obținîndu-se 1 g de substanță incoloră cristalizată în ace cu p.t. 190° (descomp.).

C₂₀H₁₈Br₄ (593,98) Calculat: C% 40,44 H% 3,05 Br% 53,81
Găsit: C% 40,20 H% 3,02 Br% 54,17

2-(m-nitrofenil)-5-spirociclohexiliden-oxazolidona (III)

7,5 g (0,49 moli) m-nitrobenzaldehydă se amestecă cu 10 g (0,08 moli) ciclohexanoncianhidrină dizolvată în 35 cm³ eter și se procedează ca la preparatul (I).

Reziduul se dizolvă în 30 cm³ NaOH 3%, se filtrează pentru îndepărtarea m-nitrobenzaldehydei nereacționate și se precipită cu HCl 1:1. Se recrystalizează din alcool etilic. Cristale slab galbene cu p.t. 165°. Rand. 4,5 g (20,5%).

C₁₄H₁₆N₂O₃ (276,29) Calculat: C% 60,86 H% 5,83 N% 10,14
Găsit: C% 60,84 H% 6,01 N% 10,50

2-(o-nitrofenil)-5-spirociclohexiliden-oxazolidona (IV).

5 g o-nitrobenzaldehydă (0,32 moli) și 5 g ciclohexanoncianhidrină (0,039 moli) în 50 cm³ eter se tratează și se prelucerează ca în cazul (I).

Reziduul se recrystalizează din alcool etilic absolut, cînd se obțin 1,5 g (19%) de ace incolore cu p.t. 166°.

C₁₄H₁₆N₂O₄ (276,29) Calculat: C% 60,86 H% 5,83 N% 10,14
Găsit: C% 61,16 H% 6,17 N% 10,54

2.6-Bis-o-nitrobenziliden-ciclohexanona (V).

Din soluția de alcool etilic absolut de la prima recristalizare a substanței (IV) prin precipitare cu apă se depune 1 g de cristale aciculare, galbene, lucioase după recristalizare din acid acetic glacial, apoi din acetona cu p.t. 160°.

$C_{20}H_{16}N_2O_5$ (364,36) Calculat: C% 65,92 H% 4,42 N% 7,69
Găsit: C% 66,21 H% 4,78 N% 7,67

2.6-Bis-p-nitrobenziliden-ciclohexanona (VI).

a) 3 g (0,019 moli) p-nitrobenzaldehydă se amestecă cu o soluție de 3 g (0,024 moli) ciclohexanoncianhidrină în 70 cm³ eter și se supune unui curent de HCl gazos uscat la 0° timp de 2 ore. Se lasă 24 ore în vas închis, apoi se evaporă eterul la sec în vid. Reziduul se recristalizează din acid acetic, acetona și alcool etilic. Se obțin 3 g (83,3%) de ace lungi, galbene, cu p.t. 206°.

$C_{20}H_{16}N_2O_5$ (364,36) Calculat: C% 65,92 H% 4,42 N% 7,69
Găsit: C% 66,28 H% 4,69 N% 7,44

b) 2 g (0,013 moli) p-nitrobenzaldehydă se tratează cu 6 g (0,061 moli) ciclohexanonă dizolvată în 50 cm³ eter. La 0° se introduce timp de 2 ore un curent de HCl gazos uscat, apoi se lasă peste noapte în vas închis. Se evaporă eterul în vid, iar reziduul se recristalizează din alcool etilic, acid acetic glacial, acetona. Cristale galbene cu p.t. 206°. Rand. 1,5 g (62,5%).

Menționăm că am încercat și prepararea substanței (II) în aceste condiții, fără să putem (ajunge la rezultatul dorit).

c) 2,5 g (0,025 moli) ciclohexanonă se dizolvă în 25 cm³ alcool etilic 50% și se adaugă 10 cm³ NaOH 10% și o soluție de 5,2 g (0,034 moli) p-nitrobenzaldehydă în 10 cm³ alcool etilic absolut. Se lasă o oră, soluția se înroșește și se depune un precipitat cleios, se filtrează. Rezultă 5 g (54,35%) produs brut, care se recristalizează din acid acetic glacial, acetona. Ace galbene, lucioase, cu p.t. 206°.

Proba amestecului cu preparatele rezultate conform sintezelor a) sau b) nu dă deprecieri la p.t.

2.6-Dibrom-2.6-bis-ω-brom-p-nitrobenzil-ciclohexanona.

0,5 g (0,0013 moli) (VI) se dizolvă la cald în 10 cm³ acid acetic glacial, se răcește la 20° și se adaugă în 4 porțiuni câte 0,8 cm³ (2,51 g, 0,015 moli) Br₂ dizolvat în 4 cm³ acid acetic glacial. După 24 ore de repaus în vas închis se filtrează. Precipitatul se recristalizează din acid acetic glacial. Rezultă 0,45 g de substanță încoloră cristalizată în ace cu p.t. 186°.

$C_{20}H_{16}N_2O_5Br_4$ (683,98) Calculat: C% 35,12 H% 2,35
Găsit: C% 35,15 H% 2,71

2-Fenil-3-acetil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (VII).

0,5 g (I) (0,002 moli) se încălzește pe baia de apă timp de 2 ore cu 10 cm³ anhidridă acetică (10,8 g, 0,1 moli) în prezență de 0,2 g (0,0024 moli) acetat de sodiu anh. După răcire se toarnă pe gheață. Precipitatul alb se filtrează, se spală cu NaOH 10% și cu apă. Recristalizat din alcool etilic și acid acetic (1:1). Prisme incoloro cu p.t. 70°. Rand. 0,5 (84,7%).

$C_{10}H_{16}NO_3$ (273,56) Calculat: C% 70,28 H% 7,00 N% 5,12
Găsit: C% 70,45 H% 7,14 N% 5,46

2-m-Nitrofenil-3-acetil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (VIII)

0,5 g (III) (0,0018 moli) se fierb timp de 2 ore cu 25 cm³ (27 g, 0,25 moli) anhidridă acetică în prezență de 0,1 g (0,0008 moli) acetat de sodiu anh. După răcire se toarnă pe gheață și se filtrează precipitatul. Se recristalizează din acid acetic (1:1) și acetona apoasă 1:2). Cristale incoloro aciculare cu p.t. 134°. Rand.: 0,5 g (87,7%).

$C_{16}H_{18}N_2O_5$ (318,63) Calculat: C% 60,36 H% 5,70 N% 8,79
Găsit: C% 60,60 H% 5,83 N% 9,05

2-Fenil-3-metil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (IX).

0,5 g (I) (0,002 moli) se dizolvă la rece în 30 cm³ NaOH 30% și se tratează cu 0,2 cm³ (0,26 moli) sulfat de metil. Se agită 30', se filtrează precipitatul floconos, se spală cu NaOH

şi apoi cu apă. Prin recristalizare din acetonă apoasă (2:1) se obţin cristale incolore cu p.t. 87°. Rand. 0,4 g (75,5%).

$C_{15}H_{19}NO_2$ (245,55) Calculat: C% 73,40 H% 7,75 N% 5,70
Găsit: C% 74,10 H% 7,58 N% 5,67

2-m-Nitrofenil-3-metil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) (X).

0,5 g (III) (0,0018 moli) se dizolvă în 50 cm³ NaOH 10%, se tratează cu 0,5 cm³ (0,65 moli) sulfat de metil şi se lasă la temperatura camerei în vas închis timp de 7 zile. Se filtrează, se spală cu NaOH 10% şi apă. Apoi se recristalizează din alcool etilic obţinându-se prisme incolore lucioase cu p.t. 120°. Rand. 0,5 g (95%).

$C_{15}H_{18}N_2O_4$ (290,31) Calculat: C% 62,05 H% 6,25 N% 9,65
Găsit: C% 62,29 H% 6,05 N% 9,79

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu, C. Makkay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem. **1963**, 283.
2. E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 205 (1896).
3. St. Minovici, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2098 (1896); Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2206 (1899).
4. M. Staudinger, L. Ruzicka, Liebigs Ann. Chem. **380**, 282 (1911).
5. B. H. Ingham, J. Chem. Soc. **1927**, 697.
6. I. W. Cornforth, R. H. Cornforth, J. Chem. Soc. **1949**, 1028.
7. D. Vorländer, K. Kunze, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2078 (1926).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ (II)

Конденсация бензальдегида и нитробензальдегидов с циангидрином циклогексанона
(Резюме)

Циангидрин циклогексанона реагирует в эфирном растворе при 0° в присутствии газообразной соляной кислоты с бензальдегидом и м-нитробензальдегидом, образуя спирооксазолидоны-(4) (I соответственно III). С о-нитробензальдегидом получается как оксазолидон (IV), так и продукт альдольной конденсации (V), который был получен в малом количестве (II) также из бензальдегида. У п-нитробензальдегида образуется исключительно (VI).

Обсуждается образование и химическое поведение спирооксазолидонов-(4) (I, III и IV), а также 2.6-бис-бензилден-циклогексанов (II V и VI) на основе электронных и стерических эффектов.

THE FORMING AND THE BEHAVIOUR OF OXAZOLIDONES (II)

The Condensation of Benzaldehyde and of Nitrobenzaldehydes with the Cyanhydrine of Cyclohexanone

(Summary)

In etheric solution at 0°C temperature, in the presence of gaseous hydrochloric acid the cyanhydrine of cyclohexanone reacts upon benzaldehyde and m-nitrobenzaldehyde forming the spirooxazolidones- (4) (I resp. III). With o-nitrobenzaldehyde it has been obtained the oxazolidone (IV) and the product of aldolic condensation (V), which was isolated in a small quantity from benzaldehyde, too. At p-nitrobenzaldehyde exclusively VI is formed.

We deal with the formation and the chemical behaviour of spirooxazolidones-(4) (I, III and IV) as well as of 2.6-bisbenzylidene-cyclohexanones (II, V and VI) on the basis of their electronic and steric effects.

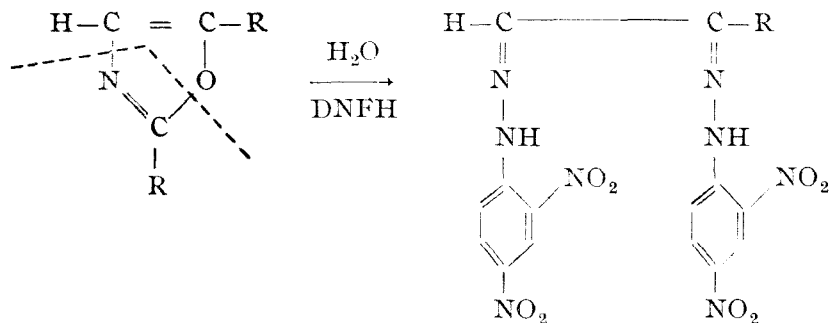
FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR (III)*

Scindarea ciclului oxazolidonelor-(4) în prezența
2.4-dinitrofenilhidrazinei

de

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

Stabilitatea heterociclului oxazolic diferit substituit față de 2.4-dinitrofenilhidrazină (DNFH), în variate condiții de lucru, a fost cercetată [2, 3, 4] și din aceste studii se desprinde concluzia că are loc deschiderea ciclului oxazolic. Această desfacere de ciclu se petrece cel mai ușor la oxazolii cu radicali alchili sau arili în poziția 2 sau 4, în care poziția 5 este nesubstituită, izolându-se 2.4-dinitrofenilosazonele derivaților glioxalului:

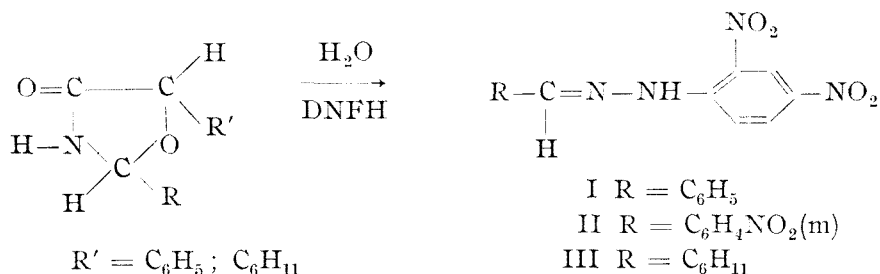


Încercînd acțiunea DNFH asupra 2.5-difenil- și 2-(nitrofenil)-5-fenil-oxazolilor [5] am constatat că acești oxazoli prezintă o stabilitate remarcabilă, deoarece ei se recuperează cantitativ chiar după o fierbere timp de 10 ore cu DNFH 1% în HCl 4n. De fapt 2.5-difeniloxazolul rezistă față de HCl conc. la 150° [6], însă 2-(p-nitrofenil)-4-metiloxazolul [7] se hidrolizează prin încălzire la 100° timp de 3 ore cu o soluție de HCl 20%, obținîndu-se acid p-nitrobenzoic.

Spre deosebire de 2.5-difeniloxazoli, 2.5-difeniloxazolidonele-(4) [5] se scindează sub acțiunea DNFH și în HCl 2n prin fierbere timp de numai

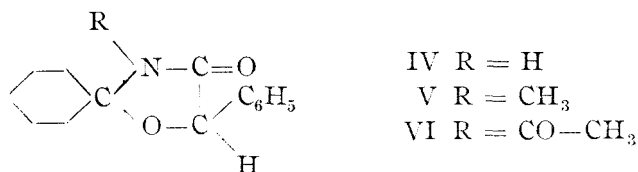
* Nota II: vezi citatul [1].

2 ore și se obține 2,4-dinitrofenilhidrazona aldehidei aromatice corespunzătoare substituentului din poziția 2 a ciclului oxazolidonic. Analog se comportă și 2-fenil-5-spirociclohexiliden-oxazolidonele-(4) [1]. Așadar, în cazul oxazolidonelor-(4) desfacerea heterociclului se petrece cu totul altfel decât la oxazoli, deoarece este afectată legătura între C₅ și oxigen și aceea între C₂ și azot.



Verificarea acestei comportări este adusă de faptul că de la 2-spirociclohexiliden-5-feniloxazolidona-(4) am izolat fenilhidrazona (III).

Pentru obținerea 2-spirociclohexiliden-5-feniloxazolidonei-(4) (IV) am condensat ciclohexanonă cu benzaldehidcianhidrină în soluție eterică la 0° în prezența HCl gazos. Spirooxazolidona (IV) are p.t. 162°, spre deosebire de izomerul său 2-fenil-5-spirociclohexiliden-oxazolidona-(4) [1] cu p.t. 135°.



De la oxazolidona (IV) s-a preparat un N-metilderivat (V) și un N-acetilderivat (VI).

Partea experimentală. Scindarea oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite sub acțiunea DFNH în soluție clorhidrică.

1 g de oxazolidonă se fierbe timp de 2 ore cu 400 cm³ dintr-o soluție de DFNH 1% în HCl 2n. Se filtrează la cald, iar precipitatul se spală bine cu apă. Produsul obținut se recristalizează dintr-un solvent potrivit.

În tabelul 1 sînt cuprinse rezultatele obținute.

Produsul rezultat în urma desfacerii ciclului, corespunzător celeilalte părți din molecula oxazolidonei, nu s-a putut izola în nici unul din cazuri.

2-Spirociclohexiliden-5-feniloxazolidona- (4) (IV).

5 g ciclohexanonă (5,2 cm³ 0,06 moli) se amestecă cu o soluție de 5 g (4,5 cm³ 0,038 moli) benzaldehidcianhidrină în 50 cm³ eter. Răcind la 0° se introduce timp de 2 ore un curent de HCl gazos uscat pe H₂SO₄ conc. Soluția galben-brună se ține 24 ore în vas închis, apoi se distilă eterul la rece sub presiune scăzută pînă la sec. Se obține o masă cleioasă care se solidifică prin tratare cu alcool etilic la rece. Se filtrează și se recristalizează din alcool etilic. Prisme incolore, lucioase, cu p.t. 162° (Rand. 56,5%).

C₁₄H₁₇NO₂ (231,5) Calculat: C% 72,73 H% 7,39 N% 6,05
găsit: C% 72,70 H% 7,22 N% 6,27

2-Spirociclohexiliden-3-metil-5-feniloxazolidona-(4) (V).

0,5 g (0,002 moli) (IV) se dizolvă în 50 cm³ KOH 10% și se adaugă 1 cm³ (1,30 moli) sulfat de metil. Se agită în vas închis 20' în care timp vasul se încălzește din cauza reacției puternic exoterme. După răcire se filtrează produsul cristalin și se spală cu NH₄OH conc. Prin recristalizare din alcool etilic rezultă ace incoloră cu p.t. 106°. (Rand. 94,3%).

C₁₅H₁₉NO₂ (245,5) Calculat: C% 73,40 H% 7,75 N% 5,70
găsit : C% 73,49 H% 8,02 N% 5,58.

2-Spirociclohexiliden-3-acetil-5-feniloxazolidona-(4) (VI).

0,5 g (0,002 moli) (IV) se fierb timp de 2 ore cu 10 cm³ anhidridă acetică (0,1 moli) în prezență de 0,1 g acetat de sodiu anh. Se toarnă pe gheață zdrobită și se lasă 24 ore. Se filtrează precipitatul depus și se recristalizează din alcool metilic apos (1:1). Se obțin ace ungi incoloră, lucioase cu p.t. 101°. (Rand. 84,7%).

C₁₆H₁₉NO₃ (273,5) Calculat: C% 70,28 H% 7,00 N% 5,12
găsit: C% 70,27 H% 7,16 N% 5,53

Tabel 1

Oxazolidona (4)	Lit.	2.4-Dinitrofenil- hidrazona	Recrist. din	p.t. °C obținut	p.t. °C dat	Lit.
2.5-difenil-	5	benzalhidei	acid acetic glacial dioxan	235	235	8
2(m-nitrofenil)-5 -fenil-	5	m-nitrobenzal- dehidei	dioxan	289	289	9
2-fenil-5-spirociclo- hexiliden-	1	benzalhidei	acid acetic glacial dioxan	235	235	8
2(m-nitrofenil)-5- 5-spirociclo- hexiliden-	1	m-nitrobenzal- dehidei	dioxan	289	289	9
2-spirociclohexili- den-5-fenil-	x	ciclohexanonei	dioxan	160	160	10

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **11**, fasc. 1, (1966).
2. J. W. Cornforth și R. H. Cornforth, J. Chem. Soc. **1949**, 1028.
3. G. Theilig, Chem. Ber. **86**, 96 (1953).
4. F. Reich, H. Bredereck, R. Gompper și M. Goldschmidt, Chem. Ber. **93**, 2010 (1960).
5. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **1963**, 283.
6. S. Gabriel, Ber. dtsh. Chem. Ges. **43**, 135 (1910).
7. J. W. Cornforth și R. H. Cornforth, J. Chem. Soc. **1947**, 96.
8. Th. Curtius, J. Dedicheu, J. prakt. Chem. (1), **50**, 264 (1894).
9. A. Purgotti, C. Monti, Gazz. chim. Ital. **24**, I, 567 (1894).
10. Ch. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2955 (1930). Chem. Zentr. 1930. II. 2679.

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ (III)

Расщепление цикла оксазолидонов—(4) в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина
(Резюме)

Устанавливается устойчивость 2,5-дифенил- и 2-(нитрофенил)-5-фенилоксазолов по отношению к 2,4-динитрофенилгидразина в солянокислом растворе в горячем состоянии, в отличие от 2,5-двузамещённых оксазолидонов-(4), которые претерпевают расщепление цикла. В качестве единственного продукта выделяется гидразон альдегида, соответствующий заместителю 2 оксазолидонного цикла.

Дается синтез 2-спироциклогексиден-5-фенилоксазолидона-(4) (IV), N-метил-(V) и N-ацетилпроизводного (VI).

THE FORMING AND THE BEHAVIOUR OF OXAZOLIDONES (III)

The Scission of the Cycle of Oxazolidones-(4) in the Presence of 2,4-Dinitrophenylhydrazine
(Summary)

Unlike the 2,5-disubstituted oxazolidones-(4) which undergo the detachment of cycle there has been ascertained the stability of 2,5-diphenyl- and 2-(nitrophenyl)-5-phenyloxazoles towards 2,4-dinitrophenylhydrazine in hydrochloric solution at warm. As a unique product the hydrazone of aldehyde corresponding to the substituent 2 of oxazolidonic cycle is isolated.

The synthesis of 2-spirocyclohexylidene-5-phenyloxazolidone-(4) (IV), of N-methyl-(V) and of N-acetyl-derivative (VI) is given.

ANALIZA SOLUȚIILOR DE SULFAT DE CUPRU PRIN METODA REFLEXIEI RADIAȚIILOR β

de

GHEORGHE MARCU și LETIȚIA CIORA

Lucrare prezentată în ședința de comunicări a Facultății de Chimie, din 24 aprilie 1965

În ultimul timp, procedeul de analiză bazat pe reflexia radiațiilor β și-a câștigat o reputație bine meritată. Aceasta se datorește preciziei cu care se pot efectua analizele în anumite sisteme, timpului scurt necesar pentru o determinare și posibilității de automatizare a întregului proces. Pe baza acestui procedeu, s-au elaborat o serie de metode rapide de analiză, atât pentru sisteme solide [1—6] cât și pentru soluții chimice. În acest sens menționăm metoda de analiză a soluțiilor de hidroxid de sodiu pur și în amestec cu NaCl [7], precum și metoda de analiză a soluțiilor de acid sulfuric de concentrație 9—100% [8].

Principiul acestei metode și detaliile experimentale au fost expuse detaliat în lucrările anterioare [7, 8]. Așa cum rezultă din acestea, între pătratul numărului de particule β -reflectate pe minut (Λ^2) și produsul dintre densitatea (ρ) și numărul atomic fictiv (Z_{sol}) al unor serii de soluții de concentrații diferite ce conțin aceeași substanță, există o dependență lineară. Rezultă că o dată determinată această curbă de dependență pentru un anumit sistem, se creează posibilitatea de a se stabili concentrația unei soluții necunoscute din cadrul acestui sistem, numai din determinarea radiației β -reflectate, într-un interval de timp de 1—2 minute cu o precizie satisfăcătoare.

În lucrarea de față s-a extins acest studiu la analiza soluțiilor de sulfat de cupru pur și în amestec cu o anumită cantitate de acid sulfuric, cu scopul de a elabora un nou procedeu rapid de determinare a conținutului de sulfat de cupru din soluțiile folosite la fabricarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precum și la rafinarea electrolică a cuprului. După cum se știe, pentru fabricarea sulfatului de cupru, se lucrează cu soluții care înainte de cristalizare au densitatea cuprinsă între 1,36—1,37 și un conținut de 15—30 g acid sulfuric liber la litru. În băile de electroliză concentrația în sulfat de cupru este de 120—180 g/l iar a acidului sulfuric de 150—220 g/l.

În prima parte a lucrării s-au studiat soluțiile pure de sulfat de cupru cu un conținut de 1,05—12,42% CuSO_4 , respectiv cu densitatea cuprinsă

Tabel 1

Valorile radiației β -reflectate la interacțiunea cu soluțiile de sulfat de cupru de diferite concentrații

Nr. crt.	CuSO ₄ %	Λ puls/min	ρ g/cm ³	$\Lambda^2 \cdot 10^8$ puls ² /min	Z_{sol}	$\rho \cdot Z$
I. Soluții de CuSO ₄						
1	1,05	51.300	1,005	26,31	7,417	7,425
2	3,12	52.250	1,026	27,30	7,771	7,972
3	4,96	53.000	1,028	28,09	7,955	8,360
4	4,66	54.000	1,048	29,16	8,450	8,850
5	10,54	55.300	1,070	30,58	9,062	9,702
6	12,42	56.600	1,092	32,03	9,410	10,370
II. Soluții de CuSO ₄ + H ₂ SO ₄ (200 g/l)						
1	0,94	52.400	1,052	27,46	8,07	8,49
2	1,89	53.150	1,061	28,24	8,24	8,74
3	3,78	54.000	1,083	29,16	8,59	9,33
4	7,55	55.600	1,097	30,91	9,28	10,18

$$Z_{CuSO_4} = 25,7; \quad Z_{H_2O} = 7,22$$

între 1,005–1,092 g/cm³ (tabelul 1). Rezultatele experimentale, atestă faptul după care și în cazul soluțiilor de sulfat de cupru există o dependență lineară între pătratul radiației β -reflectate și produsul $\rho \cdot Z$. S-a construit astfel curba de etalonare necesară pentru analiza soluțiilor de sulfat de cupru cuprinse în limitele 1,05–12,42% CuSO₄ (fig. 1).

În partea a doua a lucrării s-au studiat soluții de sulfat de cupru de 0,94–7,55% în prezență de acid sulfuric 200 g/l. Așa cum o dovedesc

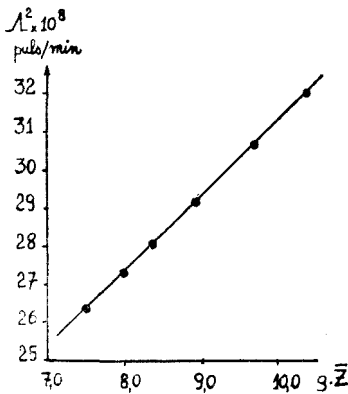


Fig. 1. Variația mărimii Λ^2 în funcție de $\rho \cdot Z_{sol}$ în cazul soluțiilor de sulfat de cupru pur.

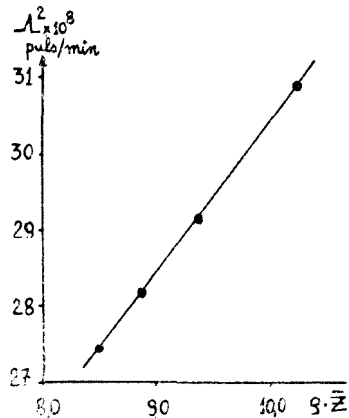


Fig. 2. Variația mărimii Λ^2 în funcție de $\rho \cdot Z_{sol}$ în cazul soluțiilor de sulfat de cupru, în prezență de H₂SO₄ 200 g/l.

rezultatele experimentale, și în acest caz se obține o dependență lineară (fig. 2) între Λ^2 și $\rho \cdot Z$ de unde rezultă că și în acest caz se poate determina concentrația sulfatului de cupru.

Modul de lucru. După ce se construiește curba de etalonare pentru sulfatul de cupru pur sau în amestec cu o anumită cantitate de acid sulfuric, se iau 50 ml din soluția de analizat și se expun la un fascicul de radiații β emise de o sursă de Tl^{204} într-un montaj de felul celui descris anterior [7,8]. Radiațiile β -reflectate se înregistrează cu ajutorul a 3 contori Geiger-Müller, tip STS-6 conectați la un contor nuclear. Se fac două determinări a un minut iar din valoarea mediei se stabilește concentrația în sulfat de cupru prin metoda grafică sau prin calcul [7,8].

Pentru a se verifica precizia metodei s-au analizat o serie de soluții de sulfat de cupru cu conținut bine cunoscut. Rezultatele obținute se găsesc înscrise în tabelul 2 din care se constată că determinările pot fi efectuate cu o precizie de cca. 0,10% atît în prezența cit și în absența acidului sulfuric.

Tabel 2

Analiza unor soluții de sulfat de cupru

Nr. crt.	Λ puls/min	CuSO ₄ %		Diferența %
		calculat	găsit	
I. Soluții de CuSO ₄				
1	53.175	5,00	5,10	+0,10
2	54.450	8,50	8,40	-0,10
II. Soluții de CuSO ₄ + H ₂ SO ₄ (200 g/l)				
1	53.330	3,00	2,98	-0,02
2	54.850	6,00	6,10	+0,10

În concluzie:

1. S-a stabilit că în cazul soluțiilor de sulfat de cupru pur sau în prezență de acid sulfuric există o dependență lineară între pătratul numărului de particule β -reflectate și produsul $\rho \cdot Z$.

2. Pe baza acestor rezultate s-a elaborat o nouă metodă de analiză a soluțiilor pure de sulfat de cupru de concentrație 1,05—12,42% precum și a soluțiilor de sulfat de cupru în amestec cu acid sulfuric (200 g/l).

3. Metoda s-a dovedit a fi rapidă, durata unei determinări fiind de 1—2 minute, iar precizia satisfăcătoare și anume $\pm 0,1\%$ CuSO₄.

4. Menționăm că metoda poate fi ușor automatizată și folosită la înregistrarea continuă a concentrației soluțiilor de sulfat de cupru în diferite procese industriale prin cuplarea instalației la un integrator cu scriere automată.

BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Bogdanov, V. L. Ritblat, V. F. Funke și A. A. Juhovițkii, Sbornic trudov, Inst. Stali, Moskva, 1955.
2. N. A. Bogdanov și V. Funke, Zavodskaya Lab., **2**, 181 (1952).
3. V. B. Gaidadimov și L. I. Ilina, Trudî Komisii po Analit. Kim., **9**, [12] 240 (1958).
4. V. B. Gaidadimov și L. I. Ilina, Zhur. analit. Khim., **4**, 43 (1958).
5. R. Ripan, Gh. Marcu și Gh. Murgu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **7**, fasc. 1, 53 (1962).
6. Gh. Marcu și F. Buțurcă, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **7**, fasc. 2, 7 (1963).
7. Gh. Marcu și Gh. Murgu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8**, fasc. 1, 107 (1963).
8. Gh. Marcu și F. Tolca, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11**, fasc. 17, (1966).

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МЕДИ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ β
ИЗЛУЧЕНИЙ

(Резюме)

Разработан новый метод анализа концентрации растворов чистого сульфата меди в пределах 1,05—12,42%, а также в присутствии серной кислоты (200 г/л) методом отражения β излучений. Метод оказался быстрым (1—2 мин.), а точность — удовлетворительной, а именно $\pm 0,1\%$. Упомянем, что метод может быть автоматизирован и использован при непрерывной регистрации концентрации растворов сульфата меди в различных технологических процессах посредством присоединения установки к интегратору с автоматическим записыванием.

ANALYSE DES SOLUTIONS DE SULFATE DE CUIVRE PAR LA MÉTHODE DE
RÉFLEXION DES RADIATIONS β

(Résumé)

Les auteurs ont élaboré une méthode nouvelle d'analyse de la concentration des solutions de sulfate de cuivre pur entre les limites de 1,05—12,42% ainsi qu'en présence d'acide sulfurique (200 g/l) par la réflexion des radiations β . La méthode s'est révélée rapide (1-2 minutes) et la précision satisfaisante, à savoir de $\pm 0,1\%$. On mentionne que la méthode peut être facilement automatisée et employée à l'enregistrement continu de la concentration des solutions de sulfate de cuivre dans divers processus technologiques, grâce au couplage de l'installation avec un intégrateur à écriture automatique.

STUDIUM DER KONDENSIERUNG DER BRENZTRAUBENSÄURE MIT N-FORMYL-*p*-BROMANILIN

ALEXANDRU SILBERG, ALEXANDRU POPESCU und CECILIA ANGHEL

Vorgetragen anlässlich der Referatensitzung der Chemischen Fakultät, am 17. Dez. 1965

In einer vorangehenden Untersuchung [1] hat einer der Autoren dieses Artikels anlässlich der Kondensierung der Brenztraubensäure mit verschiedenen aromatischen N-formylierten Aminen (zur Herstellung von 2-Methylcinconinsäuren) bemerkt, dass sich im Falle von N-Methyl-*p*-bromanilin Stoffe bilden, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

Um den Aufbau dieser Stoffe mit unbekannter Struktur zu deuten, wurde in dieser Arbeit die Untersuchung der Kondensierung der Brenztraubensäure mit N-Formyl-*p*-bromanilin wieder aufgenommen.

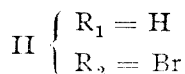
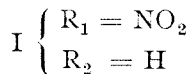
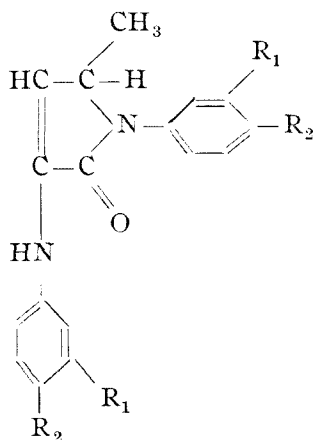
Wenn N-Formyl-*p*-bromanilin in alkoholischer Lösung, ohne Erwärmen mit Brenztraubensäure behandelt wird, bildet sich nach 10–12 Tagen ein gelber, kristalliner Stoff, der nach dem Reinigen aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 212–213°C hat und, in Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur [1], mit konzentrierter Schwefelsäure eine weichselrote Färbung annimmt.

Für die Aufklärung dieser Substanz ist die Tatsache bemerkenswert, dass die Autoren dieses Artikles in einer vorangehenden Untersuchung [2] über die Kondensierung der Brenztraubensäure mit *m*-Nitroanilin (in alkoholischer Lösung, ohne Erwärmen) eine Verbindung pyrrolinischer Art (I) erhalten haben, welche mit konzentrierter Schwefelsäure ebenso eine weichselrote Färbung gibt, wie auch der obenerwähnte Stoff. Aus diesem Grunde besteht die Möglichkeit der Analogie der Strukturen der beiden Stoffe.

Vorausgesetzt die Analogie im Aufbau der beiden Stoffe, machte man eine infrarote Spektraluntersuchung des Stoffes mit einem Schmelzpunkt von 212–213°C. Man fand:

- bei 3320 cm^{-1} ein prägnant ausgebildetes Band, charakteristisch für die NH-Gruppe,
- bei 1700 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} die charakteristische Schwingung der C = O Gruppe der γ -Laktame,
- bei 1630 cm^{-1} die Schwingung der Doppelbindung C = C.

Die Daten des infraroten Spektrums sind in Übereinstimmung mit dem Aufbau (II) und mit den analytischen Angaben.



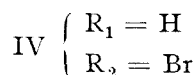
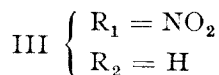
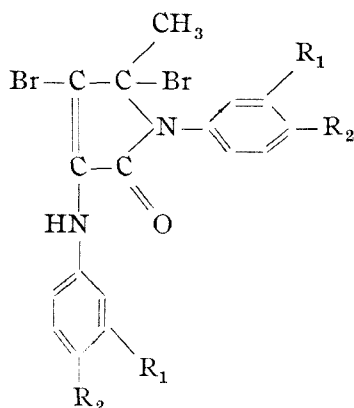
Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Möglichkeit einer Deformylierung des Ausgangstoffes angenommen werden muss, wenn man diesem die Struktur (II) zuschreibt (in der Literatur wird die Möglichkeit der Deformylierung dieser Art erwähnt [1]).

Um den Beweis der Deformylierung zu erbringen, wurde Brenztraubensäure direkt mit *p*-Bromanilin kondensiert, ohne Erwärmen, wie im vorigen Falle. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine gelbe kristalline Substanz, welche aus Alkohol rekristallisiert, einen Schmelzpunkt von 211–212°C hat, und bei der Mischprobe keine Druckänderung aufweist. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergibt dieser Stoff die gleiche weichselrote Färbung, wie auch (II) und das Infrarot-Spektrum ist identisch mit dem des Stoffes (II).

Um einen weiteren Beweis für die Gleichheit der Struktur (II) und des Stoffes mit dem Schmelzpunkt von 212°C zu erhalten, bromierte man in Anlehnung an die vorhergehende Untersuchung den Stoff (II) in Chloroformlösung. Man erhielt eine kristalline Substanz, die nach dem Reinigen aus Alkohol eine noch zu untersuchende Besonderheit in der Bestimmung des Schmelzpunktes aufweist, und zwar: der Stoff weist zwei verschiedene Schmelzpunkte auf, einen bei 154–157°C (wenn die Kapillarröhre in das erhitzte Bad (145°) gegeben wird) und einen bei 219–222°C (wenn die Kapillarröhre von Anfang an in das unerwärmte Bad eingeführt wird). Die Änderungen des Stoffes unter dem Einfluss von Wärme werden später untersucht werden. Dieser Stoff ergibt übrigens mit konzentrierter Schwefelsäure eine saphyrblaue Färbung.

Da der Stoff (II) durch Bromieren in einen Stoff (III) übergeht, dessen Struktur durch Spektralanalysen im infraroten Bereich und N.M.R. bestimmt wurde, stellte man dieses Mal die Hypothese des gleichen Verhaltens der Stoffe (I) und (II), im Sinne der Bromierung nach demselben Mecha-

nismus, auf. Dieser würde im Falle (II) zur Bildung eines Stoffes (IV) führen:



Für die Gleichheit der Strukturen der Stoffe (III) und (IV) spricht in erster Reihe die Existenz der Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure (beide Stoffe (III) und (IV) geben nach dem Bromieren mit konz. Schwefelsäure eine saphyrblaue Färbung). Dann beobachtete man mittels einer vergleichenden Spektralanalyse im infraroten Bereich für den Stoff (IV) dieselben Schwingungen, wie auch für (III) und zwar:

- das charakteristische Band für die NH-Gruppe,
- die spezifische Schwingung einer C = O Gruppe der γ -Laktame,
- die Schwingung, bedingt durch die Existenz der Doppelbindung C = C.

Diese Daten machen eine Struktur (IV) möglich.

Schlussfolgerung. Nach dem oben Gesagten, bildet sich durch die Kondensierung von *p*-Brom-*N*-formylanilin mit Brenztraubensäure, ohne Erwärmen, 1-*p*-Brom-phenyl, 3-*p*-bromanilino, Δ 3,5-methylpyrrolinon-2 (II). Durch Bromieren von (II) erhält man im Kern bromiertes Pyrrolinon (IV). Die Spektralanalyse im infraroten Bereich der Stoffe (II) und (IV) (unbekannt in der Literatur) erbringt den Beweis der Struktur dieser Stoffe.

Experimenteller Teil.

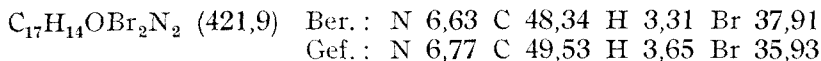
Synthese des 1-p-Brom-phenyl, 3-p-bromanilino- Δ 3,5-methylpyrrolinons-2 (II). Die Synthese kann auf zwei Arten geschehen:

a) Man löst 1 g *p*-Brom-*N*-formylanilin in 10 ml Äthylalkohol und gibt dazu 0,5 g Brenztraubensäure. Man lässt das Gemisch bei Zimmertemperatur in einem geschlossenen Gefäß 10–12 Tage stehen. Nach diesem Zeitintervall fällt eine Substanz aus, die nach dem Reinigen aus Alkohol den Schmelzpunkt von 213°C hat und die mit konzentrierter Schwefelsäure eine weichelrote Färbung annimmt.

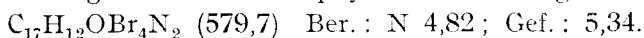
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OBr}_2\text{N}_2$ (421,9) Ber.: N 6,63 C 48,34 H 3,31.

Gef.: N 7,07 C 49,45 H 3,55.

b) Unter denselben Bedingungen, aber von *p*-Bromanilin ausgehend, erhält man (nach dem Reinigen aus Alkohol) einen gelben kristallinen Stoff mit dem Schmelzpunkt 210—211°C; dieser Stoff gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine weichelrote Färbung:



Bromieren des Stoffes (II). 0,5 g des Stoffes (II) löst man durch Erwärmen in 50 ml Chloroform, man filtriert ihn und zu dem Filtrat gibt man unter Rühren 0,4 g Brom in Chloroformlösung hinzu. Durch Erhitzen wird es bis zum Trocknen verdunstet und dann mit Chloroform aufgelöst. Man filtriert von Neuem, das Filtrat wird verdunstet. Der Rest wird mit Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 154—157°C. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergibt sich eine saphyrblaue Färbung.



L I T E R A T U R A N G A B E N

1. A. Silber g, Bull. Soc. Chim. France, **202**, 1767 (1936).
2. A. Silber g, C. Ang hel und A. Pop escu, *L'étude de la condensation de l'acide pyruvique avec la m-nitroaniline*, Revue Roumaine de Chimie (unter Druck).

STUDIUL CONDENSĂRII ACIDULUI PIRUVIC CU N-FORMIL-BROM-ANILINA

(R e z u m a t)

Într-o notă anterioară [2], studiindu-se produsul rezultat prin condensarea m-nitroanilinei cu acid piruvic (la rece) i se atribuie acestuia cit și produsului său bromurat structura unei pirolinone (I, III), așa cum se poate deduce din interpretarea spectrelor IR și NMR.

Lucrarea de față are ca obiect stabilirea structurii produsului obținut prin condensarea N-formil-p-bromanilinei cu acid piruvic (la rece), a cărei constituție nu a fost precizată [1].

Din datele analitice, din studiul comparativ al spectrelor IR cit și din reacția specifică de culoare cu H_2SO_4 conchidem — prin analogie cu (I) și (III) — structura (II) pentru produsul de condensare a N-formil-p-brom-anilinei cu acid piruvic și structura (IV) pentru produsul său bromurat.

Ambele substanțe (II și IV) nu sint citate în literatură.

Pentru a se putea atribui o structură (II) produsului de condensare din nota de față, trebuie să se admită o deformilare a substanței de mai sus (caz citat în literatură [1]).

Pentru a se dovedi acest fapt, s-a făcut o condensare directă între p-brom-anilină și acid piruvic.

Spectrul IR, reacția de culoare în H_2SO_4 , datele analitice confirmă identitatea acestor produși.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ С
N-ФОРМИЛ-П-БРОМАНИЛИНОМ

(Р е з ю м е)

В одной из предыдущих работ (2) авторы, изучая продукт, полученный путём конденсации м-нитроанилина с пировиноградной кислотой (на холоду), приписывают последней, а также её бромированному продукту структуру пиридинона (I, III), так, как можно вывести из обсуждения ИК и ЯМР спектров.

Объект настоящей работы — установление структуры продукта, полученного путём конденсации N-формил-п-броманилина с пировиноградной кислотой (на холоду), строение которого не было уточнено [1].

Из аналитических данных, из сравнительного исследования спектров в ИК области, а также из специфической цветной реакции с H_2SO_4 делаем вывод — при помощи аналогии с (I) и (III) — о строении (II) для продукта конденсации N-формил-п-броманилина с пировиноградной кислотой и о строении (IV) для его бромированного продукта.

Оба вещества (II и IV) не цитированы в литературе.

Для того, чтобы приписать строение (II) продукту конденсации из настоящей работы, следует допустить деформирование вышеуказанного вещества (случай, цитированный в литературе [1]).

Для доказательства этого факта произведена прямая конденсация п-броманилина с пировиноградной кислотой.

Спектр в ИК области, цветная реакция в H_2SO_4 и аналитические данные подтверждают идентичность этих продуктов.

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DER ÄQUIVALENZPUNKTBESTIMMUNG (VIII)

Über die Charakterisierung des qualitativen Sprunges im Äquivalenzpunkt bei der linearen Titration

CANDIN LITEANU und ELENA HOPIRTEAN

Bekanntlich wird in der potentiometrischen Titration der qualitative Sprung im Äquivalenzpunkt, für den Übergang von $(100-e)\%$ zu $(100+e)\%$ des zugesetzten Reaktionsmittels, durch die Potentialänderung ΔE charakterisiert, die in engem Zusammenhang mit der Präzision der Titration steht. Diese Potentialänderung ΔE ermöglicht nicht nur die Auswahl des Indikators, sondern auch den Vergleich der verschiedenen potentiometrischen Titrierverfahren.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Kriterium vorgeschlagen, welches die bei der linearen Titration im Äquivalenzpunkt stattfindende Änderung der verfolgten Grösse kennzeichnen soll.

Zwischen der in der linearen Titration verfolgten Grösse (elektrische Leitfähigkeit, Stromstärke, Brechungsindex, Extinktion) und der Menge des zugesetzten Titriermittels besteht die Beziehung der Form $y = A_0 + A_1x$ bzw. $y = A_0 + A_1V$, wo y jene Grösse ist, deren Änderung man verfolgt.

Selbstverständlich stellt $y = A_0 + A_1V$ die Gleichung der Geraden vor dem Äquivalenzpunkt dar, während $y = A'_0 + A'_1V$ jener nach diesem entspricht.

Der Äquivalenzpunkt befindet sich im Schnittpunkt der beiden Geraden, vor und nach dem Äquivalenzpunkt, und kann analytisch berechnet werden [1], wenn man $A_0 + A_1V_e = A'_0 + A'_1V_e$ vorausnimmt:

$$V_e = \frac{A'_0 - A_0}{A_1 - A'_1}$$

Bei der linearen Titration erhält man, eben wegen der linearen Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaft von dem Volumen der Titrationslösung, keine steile Änderung dieser Eigenschaft im Äquivalenzpunkt.

Bis zur Äquivalenz gibt es eine Gesetzmässigkeit der Änderung der Eigenschaft in Abhängigkeit vom Reagenzvolumen, nach dem Äquivalenzpunkt gibt es ein anderes Gesetz.

Wie es aus der Abb. 1 hervorgeht, gibt es sechs Typen der Kurven der linearen Titration.

Für die beiden Gesetze ist natürlich der Winkelkoeffizient A_1 charakteristisch. Im Äquivalenzpunkt ändert sich nur die Ableitung der Funktion $y = A_0 + A_1x$, also $\frac{dy}{dx} = A_1$. Aus diesem Grunde muss der Sprung im Äquivalenzpunkt bei einer linearen Titration durch eine Differenz $|A_1 - A_1'|$ charakterisiert werden.

In Abb. 2 sind die 6 Typen der Variierung der Ableitung $\frac{dy}{dx} = A_1$, resp. die sechs Sprungtypen bei der linearen Titration angegeben.

Um die zwei linearen Titrations I und II vom Standpunkt des Sprunges im Äquivalenzpunkt zu vergleichen, wird natürlich das Verhältnis $\frac{|A_1 - A_1'|_I}{|A_1 - A_1'|_{II}} = \gamma$ verwendet; als I wird die Titration für welche der $A_1 - A_1'$ - Unterschied grösser ist, gebraucht.

Um dies zu veranschaulichen, wurden konduktometrische Titrations von 0,1 n HCl mit 0,1 n NaOH in Grundlösungen mit verschiedenen elektrischen Leitfähigkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich, während Abb. 3 die Titrationskurven zeigt. Kurve d in Abb. 3 ist im Schaubild um 0,2 Einheiten nach unten verschoben.

Tabelle 1

V ml NaOH x	$\frac{100 - a}{a} = \gamma$			
	a HCl 0,1n + + NaOH 0,1 n	b (HCl 0,1n + NaCl 1m + NaOH 0,1n	c (HCl 0,1n + NaCl 3m + NaOH 0,1n	d (HCl 0,1n + NaCl 5m) + NaOH 0,1n
0	1,340	1,180	1,024	1,222
2	1,265	1,172	1,052	1,291
4	1,141	1,160	1,086	1,362
6	1,028*	1,153*	1,111	1,422
8	0,906*	1,137*	1,137*	1,481*
10	0,777*	1,119*	1,154*	1,533*
12	0,641*	1,097*	1,173*	1,581*
14	0,510*	1,078*	1,187*	1,623*
16	0,372*	1,055*	1,202*	1,661*
17	0,388*	1,064*	1,212*	1,695*
18	0,441*	1,077*	1,229*	1,733*
20	0,544*	1,110*	1,262*	1,786*
22	0,644*	1,140*	1,291*	1,843*
24	0,752*	1,174*	1,843*	1,885

* Werte zur Berechnung des Koeffizienten A_1 resp. A_1' .

Für die a) Titration $R_{\text{Satz}} = 100 \Omega$, für b) $R_{\text{Satz}} = 20 \Omega$, für c) und d) $R_{\text{Satz}} = 10 \Omega$.

Für jede der in Abb. 3 aufgezeichneten Kurven wurden die in den Gleichungen $y = A_0 + A_1V$, bzw. $y = A'_0 + A'_1V$ auftretenden Richtungskoeffizienten A_1 bzw. A'_1 nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es wurde die bekannte Formel

$$A_1 = \frac{n \sum xv - \sum x \sum v}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

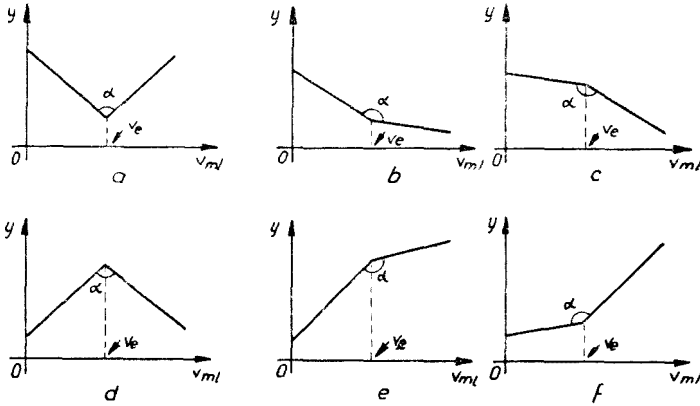


Abb. 1. Kurve der linearen Titration.

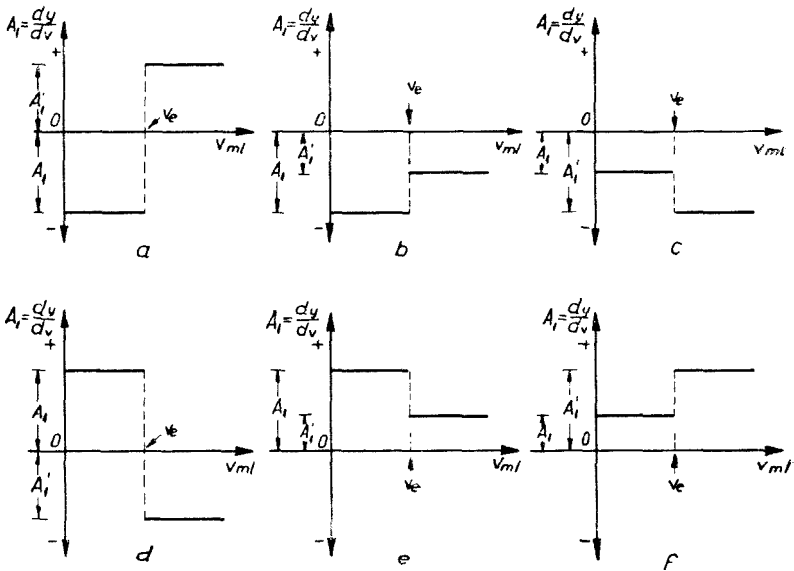


Abb. 2. Die Ableitungen der Funktionen $y = A_0 + A_1V$, respektive $y = A'_0 + A'_1V$ in Abhängigkeit von dem Reagenzvolumen.

angewandt, in welcher

n — die Anzahl der in die Rechnung einbezogenen Punkte,

x — das Volumen des zugesetzten Titriermittels,

$$y = \frac{1000 - a}{a}$$

bedeuten.

Abb. 4 gibt die Ableitungen der Funktionen $y = A_0 + A_1V$, bzw. $y = A_0' + A_1'V$ in Abhängigkeit vom Volumen der Titrierlösung an.

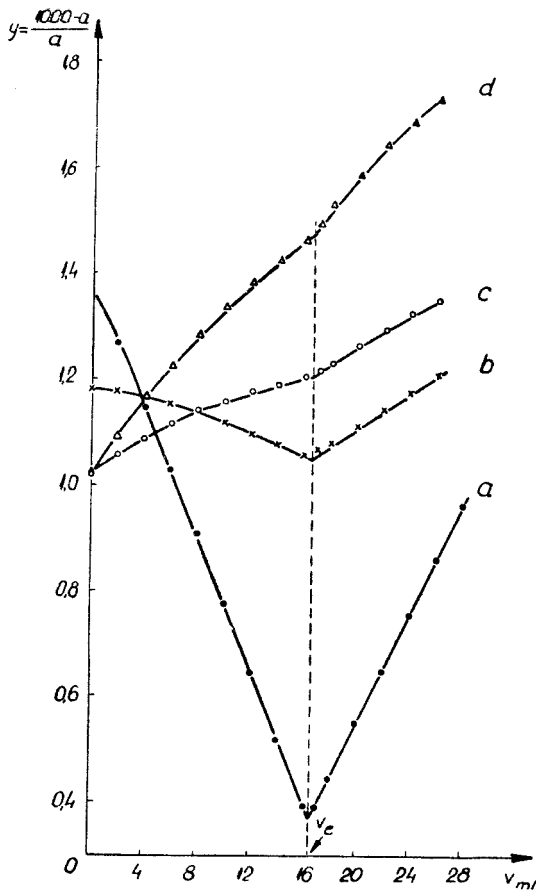


Abb. 3. Kurven der konduktometrischen Titration von 0,1 n HCl mit 0,1 n NaOH (Tabelle 1).

- a) Titrationskurve von 0,1 n HCl.
- b) Titrationskurve von 0,1 n HCl in 1 m NaCl-Lösung.
- c) Titrationskurve von 0,1 n HCl in 3 m NaCl-Lösung.
- d) Titrationskurve von 0,1 n HCl in 5 m NaCl-Lösung.

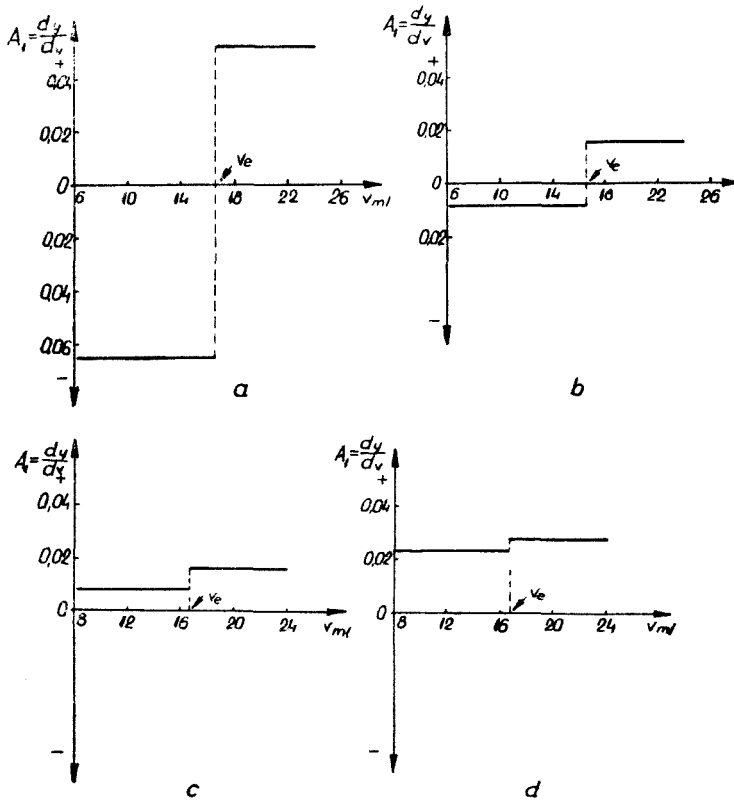


Abb. 4. Die Ableitungen der Funktionen $y = A_0 + A_1V$, respektive $y = A'_0 + A'_1V$ in Abhängigkeit von dem Reagensvolumen, für die Kurven aus der Abbildung 3.

Tabelle 2 enthält die Richtungskoeffizienten A_1 , bzw. A'_1 die Änderung derselben $|A_1 - A'_1|$, sowie das Verhältnis

$$\gamma = \frac{|A_1 - A'_{1I}|}{|A_1 - A'_{1II}|}$$

Tabelle 2

Titration	A_1	A'_1	$ A_1 - A'_1 $	$\frac{ A_1 - A'_{1I} }{ A_1 - A'_{1II} } = \gamma$
a) HCl 0,1 n + NaOH 0,1 n	-0,06577	+0,05236	0,11811	—
b) (HCl 0,1 n + NaCl 1 m) + + NaOH 0,1 n	-0,00841	+0,01580	0,02421	4,9
c) (HCl 0,1 N + NaCl 3 m) + + NaOH 0,1 n	+0,00815	+0,01585	0,00770	15,3
d) (HCl 0,1 m + NaCl 5 m) + + NaOH 0,1 n	+0,02250	+0,02766	0,00516	22,9

Wie aus den in der letzten Kolonne der Tabelle 2 angegebenen Werten ersichtlich, ist die Änderung des Richtungsfaktors im Äquivalenzpunkt bei den Titrationen *b*, *c* bzw. *d*, etwa fünfmal, fünfzehnmal und dreiundzwanzigmal kleiner als jene bei der Titration *a*. Mit anderen Worten ist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Äquivalenzpunkt bei der Titration *a* fünfmal grösser als jene der Titration *b*, fünfzehnmal grösser als jene der Titration *c* und dreiundzwanzigmal grösser als die der Titration *d*.

Zusammenfassend wird vorgeschlagen, dass die Differenz $|A_1 - A'_1|$ eine Grösse darstellen soll, welche die Eigenschaftsänderungen im Äquivalenzpunkt bzw. das Ausmass des Sprunges im Äquivalenzpunkt bei der linearen Titration charakterisieren kann.

L I T E R A T U R A N G A B E N

I. C. Liteanu, D. Cörmöş, Talanta **7**, 18 (1960).

CONTRIBUȚII LA PROBLEMA DETERMINĂRII PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ (VIII)

Despre caracterizarea saltului calitativ la punctul de echivalență în titrarea liniară

(R e z u m a t)

În lucrare se propune un criteriu care să caracterizeze variația proprietății urmărite la punctul de echivalență în titrarea liniară. În acest scop se calculează prin metoda celor mai mici pătrate coeficienții unghiulari A și A' ai celor două drepte $(y) >_{100\%} = A + A_1V$, respectiv $(y) >_{100\%} = A'_0 + A'_1V$, care definesc curba de titrare liniară. Se propune ca diferența $|A_1 - A'_1| =$ variația coeficientului unghiular să constituie un criteriu care să caracterizeze variația de proprietate la punctul de echivalență, respectiv intensitatea saltului de proprietate la punctul de echivalență în titrarea liniară.

Diferența $|A_1 - A'_1|$, permite compararea a două titrări lineare I și II cu ajutorul raportului $\gamma = |A_1 - A'_1|_I / |A_1 - A'_1|_{II}$.

Rezultatele obținute prin prelucrarea datelor titrărilor conductimetrice ale HCl 0,1 n cu NaOH 0,1 n, pe fonduri cu conductivitate electrică diferită, confirmă criteriul propus.

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ (VIII)

О характеристике качественного скачка в точке эквивалентности при линейном титровании

(Р е з ю м е)

В работе предлагается критерий, характеризующий изменение свойства, прослеженного в точке эквивалентности при линейном титровании. С этой целью вычисляются методом наименьших квадратов угловые коэффициенты A_1 и A'_1 двух прямых $(y) >_{100\%} = A_0 + A_1V$, соответственно $(y) >_{100\%} = A'_0 + A'_1V$, которые определяют кривую линейного титрования. Предлагается, чтобы разность $|A_1 - A'_1| =$ изменению углового коэффициента, считалась критерием, характеризующим изменение свойства в точке эквивалентности, соответственно величины скачка свойства в точке эквивалентности при линейном титровании.

Разность $|A_1 - A'_1|$ позволяет сравнение двух линейных титрований I и II при помощи отношения $\gamma = |A_1 - A'_1|_I / |A_1 - A'_1|_{II}$.

Результаты, полученные при обработке данных кондуктометрических титрований HCl 0,1n с NaOH 0,1 n на фоне различных электропроводностей, подтверждают предлагаемый критерий.

STUDIUL COMPORTĂRII Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} ÎN MEDIU DE POLIFOSFAT DE SODIU LA ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE ȘI SEPARAREA DE Zr^{95} ȘI Cs^{134}

de

GHEORGHE MARCU

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică a Academiei, filiala Cluj,
din 11–12 decembrie 1964*

După cum se cunoaște, cea mai importantă comportare a polifosfatului de sodiu, este aceea de a bloca foarte ușor majoritatea ionilor metalici sub formă de compuși care se dizolvă în exces de reactiv. Structura acestor combinații a fost mult discutată; astfel A. K. Bronnikov [1], K. F. Jahr [2], O. Pfundt, G. Jander și K. F. Jahr [3], R. Ripan și Gh. Marcu [4, 5], R. C. Mehotra și W. R. Dhar [6] și R. C. Mehotra și V. S. Gupta [7] susțin că se formează anioni complecși, pe când E. Thilo, A. Sonntag și K. H. Rattay [8] susțin că polifosfatul funcționează ca schimbător de ioni. Cert este faptul că el formează compuși mai stabili cu metalele trivalente decât cu cele bivalente, fapt pentru care a fost aplicat cu succes în chimia analitică [9].

În urma acestor rezultate s-a întreprins un studiu sistematic privind comportarea ionilor trivalenți de Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} în mediu de polifosfat de sodiu cu ajutorul metodei de electroforeză pe hîrtie la înaltă tensiune. În acest scop s-au determinat mobilitățile electroforetice (u) ale compușilor rezultați în funcție de pH folosind relația lui H. G. Kunkel și A. Tiselius [10].

Modul de lucru. S-a lucrat cu o instalație de electroforeză în care hîrtia se depune orizontal între două plăci de sticlă. Capetele izolate cu celofan se pun în contact prin benzi de filtru cu soluțiile-tampon în care se află electrozii de cărbune. S-au folosit soluții de polifosfat de sodiu 0,02 M în domeniul de pH 0,65–11,00 realizat prin adaus de HCl respectiv NaOH la o forță ionică $\mu \sim 0,1$ (NaCl). Experimentele s-au efectuat pe hîrtie Whatman nr. 1 de dimensiuni 34×2 cm, la o diferență de potențial de ~ 900 V, timp de 30 minute, la temperatura de 22°C . Compușii activi s-au depus cu ajutorul unei micropipete la centrul hîrtiei cromatografice imbibate în polifosfat de sodiu, la un anumit pH. Distribuția radioactivității s-a urmărit radiometric, după uscarea benzilor cromatografice, cu un contor Geiger-Müller în cazul Eu^{152} și Pm^{147} și cu un contor de scintilație în cazul Am^{241} și Cm^{246} . Menționăm că aceste măsurători au fost efectuate cu ajutorul unei rigle speciale ce permitea determinarea activității din 3 în 3 mm.

Rezultatele obținute. Din valorile mobilităților electroforetice obținute în domeniul de pH 0,65—11,0 (tabel 1) în mediu de polifosfat de sodiu, se constată că atât reprezentanții pământurilor rare (Eu^{152} și Pm^{147}) cât și ai elementelor transuraniene (Am^{241} și Cm^{246}) în treptele trivalente, formează compuși solubili încărcăți negativ, care migrează în sens opus cu direcția de migrare a ionilor simpli ai acestor elemente. Acești compuși, prin analogie cu cei studiați pentru alte elemente de către autorii amintiți, ar putea fi veritabile combinații complexe de tipul: $[\text{Eu}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$; $[\text{Pm}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$; $[\text{Am}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$ și $[\text{Cm}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$. De altfel și curbele de dependență: mobilitate — pH (fig. 1) au aspectul tipic al celor de formare de compuși complecși. De remarcat este și faptul că în cazul acestor elemente, compușii solubili formați cu polifosfatul de sodiu au o stabilitate remarcabilă, în limite foarte largi de pH (1,40—11,00), stabilitate ce s-a dovedit a nu fi distrusă decât în condiții brutale, la tratare cu H_2SO_4 sau NaOH la cald.

Cunoscând această proprietate a elementelor luate în studiu s-a elaborat o metodă rapidă și precisă de separare a lor de ionii de Zr^{4+} și Cs^+ marcați cu Zr^{95} respectiv Cs^{134} . Experiențele efectuate (tabelul 2) arată că în domeniul de existență al compușilor de polifosfat de sodiu cu Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} , când aceștia migrează considerabil spre anod, Zr^{95} rămâne aproape de punctul de încărcare, iar Cs^{134} migrează în sens opus spre catod.

Tabel 1

Mobilitățile electroforetice ale Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} , și Cm^{246} în mediu de polifosfat de sodiu 0,02 M la ~ 900 V și 22°C pentru $t = 30$ minute

Nr. crt.	pH	u. 10^{-4} , $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
		Eu^{152}	Pm^{147}	Cm^{246}	Am^{241}
1	0,65	-1,91	-2,21	-2,04	-2,12
2	1,00	-1,31	-1,08	-1,47	-1,24
3	1,40	+1,80	+2,46	+1,79	+2,43
4	1,80	+3,41	+2,69	+3,27	+3,38
5	0,90	+3,46	+3,25	+3,43	+3,43
6	3,50	+3,42	+3,63	+3,39	+3,56
7	4,40	+3,30	+3,41	+3,16	+3,32
8	5,70	+3,25	+3,71	+3,22	+3,48
9	7,00	+3,56	+3,56	+3,25	+3,47
10	7,90	+3,57	+3,46	+3,48	+3,27
11	11,00	+3,61	+3,69	+3,39	+3,29

Tabel 2

Valorile mobilităților electroferetice ale elementelor studiate, după separarea lor din amestec

$\mu \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$					
Eu ¹⁵²	Pm ¹⁴⁷	Am ²⁴¹	Cm ²⁴⁶	Zr ⁹⁵	Cs ¹³⁴
+2,79	+3,11	+3,16	+2,69	0,01	-0,31

pH ~ 4,4 C = 0,02 M t = 30 minute V ~ 900

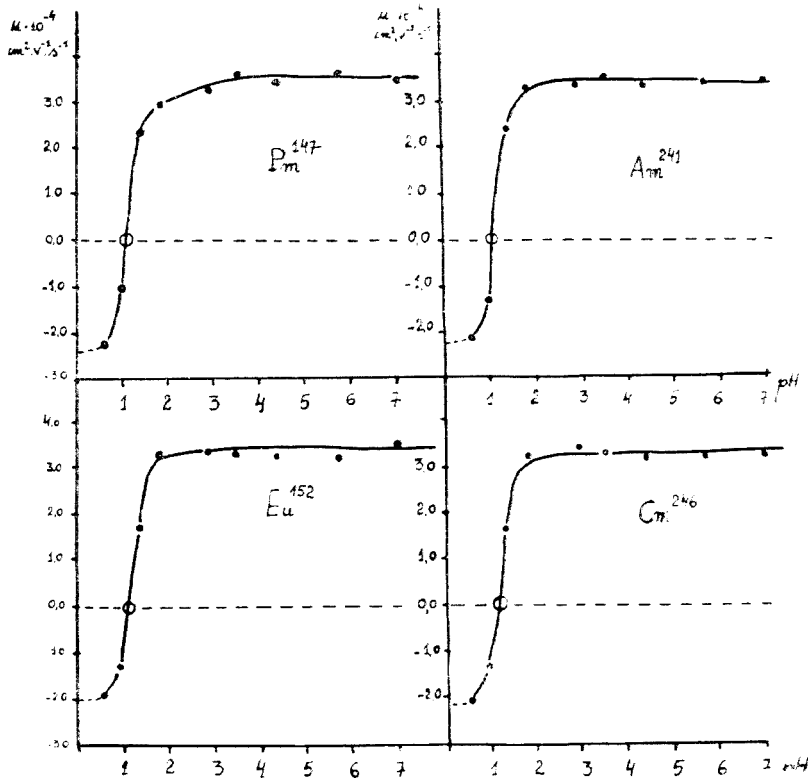


Fig. 1. Variația sumei mobilităților electroferetice (μ) la Eu¹⁵², Pm¹⁴⁷, Am²⁴¹ și Cm²⁴⁶ în funcție de pH în mediu de polifosfat de sodiu 0,02 M.

În felul acesta se obține o separare netă și rapidă a Eu¹⁵², Pm¹⁴⁷, Am²⁴¹ și Cm²⁴⁶ de Zr⁹⁵ și Cs¹³⁴. Totodată s-au determinat punctele izoelectrice ale compușilor amintiți; valoarea lor medie așa cum se constată din fig. 1, este 1,15.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Institutului Unificat de Cercetări Nucleare de la Dubna (U.R.S.S.).

Concluzii.

1. S-a studiat pentru prima dată comportarea ionilor trivalenți de Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} în mediu de polifosfat de sodiu cu ajutorul metodei de electroforeză pe hîrtie și s-au determinat mobilitățile electroforetice ale compuşilor obținuți în domeniul de pH 0,65—11,00.

2. Din sensul de migrare, acești compuși sînt încărcăți negativ și prin analogie cu rezultatele cunoscute în literatură asupra altor elemente, se presupune a fi complecși de forma: $[\text{Eu}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$; $[\text{Pm}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$; $[\text{Am}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$ și $[\text{Cm}(\text{PO}_3)_6]^{3-}$.

3. Acești compuși s-au dovedit a avea o stabilitate remarcabilă în domeniul de pH 1,4—11,0 stabilitate ce nu poate fi distrusă decît în mediu de H_2SO_4 sau NaOH la cald.

4. S-a elaborat o metodă rapidă de separare a Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} de Zr^{95} și Cs^{134} prin electroforeză pe hîrtie la ~ 900 V, durata unei experiențe fiind de 30 minute.

BIBLIOGRAFIE

1. A. K. Bronnikov, Zhur. prikad. kim., **12**, 1287 (1939).
2. K. F. Jahr, Forsch. u. Fortsch., **24**, 53 (1948).
3. O. Pfundt, G. Jander și K. F. Jahr, Z. Analyt. Chem., **123**, 373 (1948).
4. R. Ripan și Gh. Marcu, Com. Acad. RPR, **7**, 323 (1957).
5. R. Ripan și Gh. Marcu, Com. Acad. RPR, **8**, 655 (1958).
6. K. C. Mehotra și W. R. Dhar, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **16**, 373 (1948)
7. R. C. Mehotra și V. S. Gupta, J. Polymer, Sci., **54**, 613 (1961).
8. E. Thilo, A. Sonntag și K. H. Rattay, Z. anorg. Chem., **283**, 365 (1956).
9. R. Ripan și C. Stanislav, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **1**, 131 (1963).
10. H. G. Kunkel și A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} и Cm^{246} В СРЕДЕ ПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗЕ НА БУМАГЕ И ОТДЕЛЕНИИ ОТ Zr^{65} и Cs^{134}

(Резюме)

В работе впервые исследуется поведение Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} , и Cm^{247} в виде трёхвалентных ионов при электрофореze на бумаге в среде полифосфата натрия. Полученные результаты свидетельствуют об образовании устойчивых соединений с отрицательным зарядом, вероятно комплексов типа $[\text{Me}^{111}/\text{PO}_3/6]^{3-}$, где $\text{Me}^{111} = \text{Eu}$, Pm , Am , Cm со значительной устойчивостью в пределах pH весьма широких (0,65—11,0). Одновременно были определены электрофоретические подвижности этих соединений в упомянутой области pH, при разности потенциалов — 900 в и на их основе был разработан скоростной метод отделения Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} и Cm^{246} от Zr^{95} и Cs^{134}

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE Eu¹⁵², Pm¹⁴⁷, Am²⁴¹ et Cm²⁴⁶ DANS UN MILIEU
D'HEXAMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM A L'ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER
ET SÉPARATION DE Zr⁹⁵ ET Cs¹³⁴

(R é s u m é)

Cette étude, la première en date à ce sujet, porte sur le comportement de Eu¹⁵², Pm¹⁴⁷, Am²⁴¹ et Cm²⁴⁶ sous forme d'ions trivalents, à l'électrophorèse sur papier et en milieu d'hexamétaphosphate de sodium. Les résultats obtenus attestent la formation de composés stables à charge négative, probablement des complexes de la forme $Me^{III}(PO_3)_3^{3-}$ ou $Me^{III} = Eu, Pm, Am, Cm$, à stabilité remarquable entre les limites très larges de pH (0,65 -- 11,0).

On a déterminé également les mobilités électrophorétiques de ces composés dans le domaine du pH cité, pour la différence de potentiel ~ 900 V, et l'on a élaboré sur cette base une méthode rapide de séparation de Eu¹⁵², Pm¹⁴⁷, Am²⁴¹ et Cm²⁴⁶ d'avec Zr⁹⁵ et Cs¹³⁴.

TABELE ȘI DIAGRAME EXERGETICE (III)

Calculul și diagrama exergiei pentru difluoromonoclorometan (freon 22) în intervalul de temperatură: 173°K—323°K

(Notă rezumativă)

de

MIHAIL BOGDAN, LADISLAU NAGY și EDMUND FELSZEGHY

Au fost calculate exergiile „e”, entalpiile i_1 și entropiile s_1 pentru agentul frigorific „freon 22” (difluoromonoclorometan, CHF_2Cl) în domeniul de temperaturi menționat: 173°K—323°K (−100°C—+50°C).

Tabel 1

Calculul exergiei „e” pentru difluoromonoclorometan (CHF_2Cl ; F.22)

e = 0 la p = 1 kgf/cm² și t = 20° C (293° K)
 p = 0,0210 kgf/cm²; t = −100° C; r = 63,80 kcal/kg; i' = 74,12; i'' = 137,92;
 i_2 = 153,65; s' 0,8828; s'' = 1,2512; s_2 = 1,233.

Titlul x %	x.r.	$i_1 = i' + xr$	$\frac{xr}{T}$	$s_1 = s' + xr/T$	$i_1 - i_2$	$-(s_1 - s_2)$	$-T_0(s_1 - s_2)$	$e = \frac{i_1 - i_2}{T_0(s_1 - s_2)}$
	kcal	kcal	kcal	kcal	kcal	kcal	kcal	kcal
	kg	kg	kg ^o	kg ^o	kg	kg ^o	kg	kg
0,0	0,00	74,12	0,00000	0,88280	−79,53	0,35020	102,60860	23,07860
5	3,19	77,31	0,01844	0,90124	−76,34	0,33176	97,20568	20,86568
10	6,38	80,50	0,03688	0,91968	−73,15	0,31332	91,80276	18,65276
15	9,57	83,69	0,05532	0,93812	−69,96	0,29488	86,39984	16,43984
20	12,76	86,88	0,07376	0,95656	−66,77	0,27644	80,99692	14,22692
25	15,95	90,07	0,09220	0,97500	−63,58	0,25800	75,59400	12,01400
30	19,14	93,26	0,11064	0,99344	−60,39	0,23956	70,19108	9,80108
35	22,33	96,45	0,12908	1,01188	−57,20	0,22112	64,78816	7,58816
40	25,52	99,64	0,14751	1,03031	−54,01	0,20269	59,38517	5,37517
45	28,71	102,83	0,16595	0,04875	−50,82	0,18425	53,98225	3,16225
50	31,90	106,02	0,18439	1,06719	−47,63	0,16581	48,58233	0,95233
55	35,09	109,21	0,20283	1,08563	−44,44	0,14737	43,17541	−1,26059
60	38,28	112,40	0,22127	1,10407	−41,25	0,12893	37,77649	−3,83351
65	41,47	115,59	0,23971	1,12251	−38,06	0,11049	32,37357	−5,68643
70	44,66	118,78	0,25815	1,14095	−34,87	0,09205	26,97065	−7,89935
75	47,85	121,97	0,27659	1,15939	−31,68	0,07361	21,56773	−10,11227
80	51,04	125,16	0,29503	1,17783	−28,49	0,05517	16,16481	−12,32519
85	54,23	128,35	0,31347	1,19627	−25,30	0,03673	10,76189	−14,53811
90	57,42	131,54	0,33191	1,21471	−22,11	0,01829	5,35897	−16,75103
95	60,61	134,73	0,35035	1,23315	−18,92	−0,00015	0,04395	−18,96395
100	63,80	137,92	0,36879	1,25159	−15,73	−0,01859	−5,44687	−21,17687

Au fost întocmite 76 tabele, conținând fiecare determinări pentru 20 de valori ale titlului, situate la intervale de câte 5 unități între limitele $x = 0,0\%$ și $x = 100\%$.

Alăturat sînt reproduse tabelul 1 din lucrare, conținînd calculele pentru temperatura de 173°K (-100°C), precum și diagramele conținînd curbele

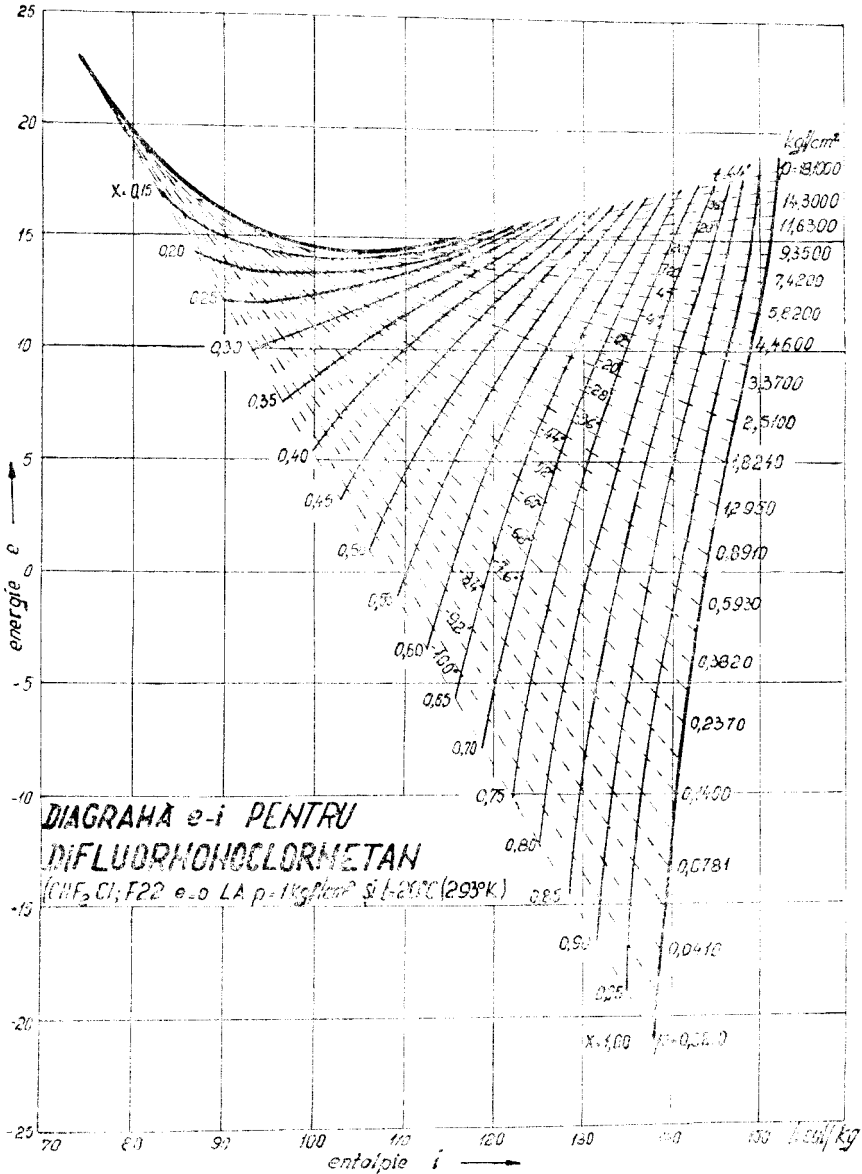


Fig. 1.

exergie-entalpie, curbele izobare, izoterme și de titlu constant trasate pe baza celor cca. 15 000 de valori calculate.

Calculule au fost efectuate în modul arătat în primele două note din această serie de comunicări: [1] [2].

Lucrarea completă se poate consulta la Catedra de fizică a Institutului Politehnic din Cluj.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Felszeghy, L. Nagy și M. Bogdan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. 9, fasc. 1, 111 (1964).
2. L. Nagy, E. Felszeghy și M. Bogdan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. 10, fasc. 2, 149 (1965).

ЭКСЕРГИЙНЫЕ ТАБЛИЦЫ И ДИАГРАММЫ (III)

Вычисление и диаграмма эксергии „E” для дифлуоромонохлорметана (фреон 22) в температурном интервале 173°K—323°K

(Резюме)

Были вычислены эксергии „e”, энтальпии и энтропии охлаждающей жидкости, дифлуоромонохлорметана (фреон 22, CHF_2Cl), для 76 температур, находящихся в области 173 K—323 K (-100°C — $+50^\circ\text{C}$). Составлено 76 таблиц со значениями этих величин и использованных при вычислении термодинамических величин для каждого 20 значений индекса x, при соответствующих температурах. Приводится одна из таблиц работы, о которой можно справиться на Кафедре физики Клужского политехнического института, а также рисунок, изображающий диаграмму, данные в координатах энтальпия (h) — эксергия (e) на основании приведенных значений.

TABLEAUX ET DIAGRAMMES ENERGETIQUES (III)

Calcul et diagramme de l'exergie „E” pour le difluoromono-chlorométhane (fréon 22) dans l'intervalle de température 173°K—323°K

(Résumé)

On a calculé les exergies „e”, les enthalpies et les entropies du liquide frigoriifère, difluoromono-chlorométhane (fréon 22, CHF_2Cl) pour 76 températures situées dans le domaine 173 K—323 K (-100°C — $+50^\circ\text{C}$). On a dressé 76 tableaux avec les valeurs de ces grandeurs et des grandeurs thermodynamiques employées dans le calcul pour 20 valeurs du titre x aux températures respectives. On communique un des tableaux de l'ouvrage (lequel peut être consulté en entier à la Chaire de physique de l'Institut Polytechnique de Cluj), ainsi que la figure représentant les diagrammes tracés en coordonnées enthalpie (h) — exergie (e) sur la base des valeurs calculées.

ERRATA — О П Е

<i>Pag.</i>	<i>Rîndul</i>	<i>În loc de:</i>
<i>Page</i>	<i>Line</i>	<i>Instead of:</i>
<i>Seite</i>	<i>Zeile</i>	<i>Anstatt:</i>
<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано:</i>
40	12, 14, 19	naftilamine
111	3—1. von unten	() () ()
119	14 снизу	ЦИКЛОГЕКСАНОВ
140	20 de sus	A și A' ... = A .
	11 снизу	A ₁ и A ₁
	10 "	> ... >

Se va citi:

Read:

Lies:

Следует читать:

Naphthylamine

(a) (b) (c)

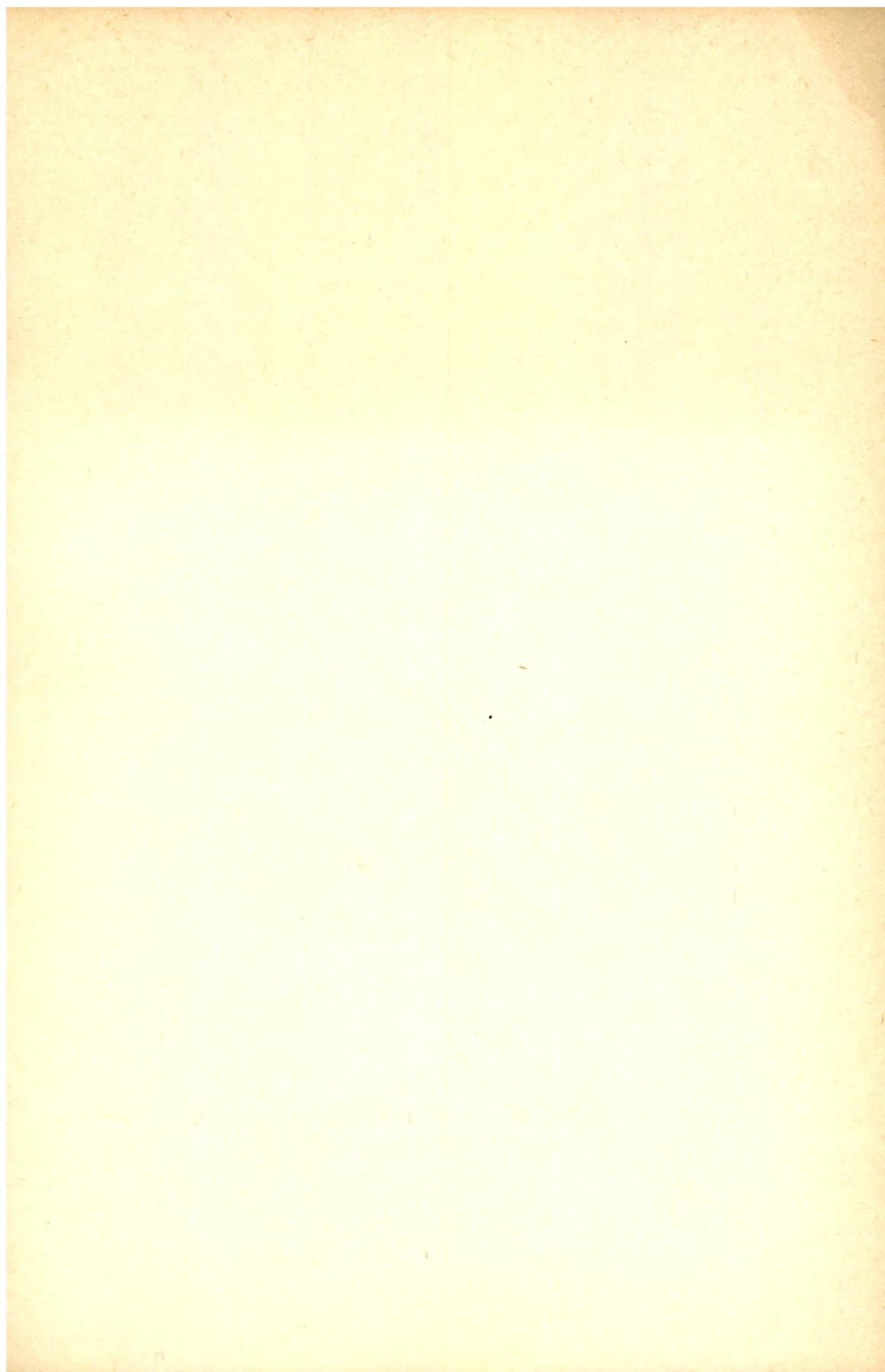
ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

> A_1 și $A'_1 \dots = A_0 \dots <$

A_1 и A'_1

> ... <





43870