

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

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-me 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 2

1966

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ—BOLYAI
Anul XI 1966

REDACTOR ȘEF:

Acad prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNȘI:

Acad. prof. Șt. PETERFI, prof. AL. ROȘCA, membru corespondent al Academiei,
prof. I. URSU, membru corespondent al Academiei

COMITETUL DE REDACȘIE AL SERIEI CHIMIE:

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

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

SUMAR — INHALT — SOMMAIRE — CONTENTS

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, Coeficientul de sechestrare. Coeficientul de selectivitate	7
PAUL KRÖBL, ANA MORE-JAZIGHIAN, ION TURBUȚIU, NICOLAE SZEGHŐ, Influența m-dinitrobenzenului asupra comportării smoalei în procesele de piroliză	21
ALEXANDRU SILBERG, ADRIANA URSU-DONEA, LUDOVIC FAZAKAS, Contribuții la studiul tiazolilor (XV). Obținerea 2-halogen-4-metil-5-nitrotiazolilor și studiul reactivității lor	29
IOAN AL. CRIȘAN, Conexiunea echilibrelor în cazul reacțiilor de adiție între reactanți neparticipanți și reactanți participanți la alte echilibre. Aplicații în chimia analitică	33
IONEL HAIDUC, Despre sinteza organociclosilazanilor și a unor compuși înrudiți Acad. RALUCA RIPAN, ILONA SOOS, CSABA VÁRHELYI, Über die α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXI). Neue Kobalt-Chelate mit α -Benzylldioxim (Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XXI). Chelați noi cobaltici cu α -benzildioxima)	43
EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, Über die N-Diacylamino-Imidsäureestern (V). Umsetzungen von Phthalimido-acetimidsäureestern mit α -Aminonitrilen (Asupra N-diacilamino-imidaților (V). Reacția ftalimido-acetimidatului cu α -aminonitrili)	55
GHEORGHE MARCU, Separarea prin focalizare electroforetică a Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} folosind ca agent de complexare polifosfat de sodiu	61
GHEORGHE MARCU, CONRAD LEHRER, Separarea prin focalizare electroforetică a $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ și a $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$, folosind ca agent de complexare acid tartric sau citric	67
CANDIN LITEANU, SIMION GOCAN, Thermochromatographie sur papier (VII). Certains problèmes concernant la chromatographie en gradient de température (Termocromatografia pe hirtie (VII). Unele probleme privind cromatografia în gradient de temperatură)	71
CANDIN LITEANU, SIMION GOCAN, MARIA ONIȘOR, Thermochromatographie sur papier (VIII). Séparation des métaux alcalino-terreux (Termocromatografia pe hirtie (VIII). Separarea metalelor alcalino-pămîntoase)	79
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, On the Condensation of o-Phenylene-diamine with o-Nitrobenzyl Chloride (Considerații asupra reacției de condensare dintre clorura de o-nitrobenzil și o-fenilendiamină)	89
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, Benzimidazole Ring Closure Reactions (Reacții cu închiderea ciclului benzimidazolic)	95
NICOLAE ALMÁSI, MARGARETA DOMOKOS, Reacțiile carbonililor metalici (V). Studiul cinetic al reacției dintre dicobaltoctacarbonil și derivații fenilacetilenei respectiv ai difenilacetilenei	101
VALER FĂRCĂȘAN, FLORICA PAIU, Derivați ai furanului (V). Unele observații privind prepararea 2-[5'-nitrofuril (2')]-benziazolului	107
GERTRUD BALOGH, EDMUND FELSZEGHY, Dozarea complexometrică a fosfaților în sisteme anorganice și în materiale biologice	111

MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, Formarea și comportarea oxazolidonelor (IV). Obținerea avantajoasă și discutarea mecanismului de formare a oxazolidonelor(4) 2,5-disubstituite	115
I. CĂDARIU, Z. ANDREI, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXV). Cercetări spectrofotometrice asupra feriglicolaților	119
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL DORUȚIU, Combinații complexe cu derivați difenilici (XVII). Studiul spectrofotometric și fotocolorimetric al complexului de clorură de cupru(II) cu p,p'-diaminodifenilmetan	129
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL DORUȚIU, Combinații complexe cu derivați difenilici (XVIII). Spectrele IR ale unor combinații complexe cu p,p'-diaminodifenilmetan și săruri anorganice	135
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL DORUȚIU, Combinații complexe cu derivați difenilici (XIX). Studiul spectrofotometric, fotocolorimetric și spectrele röntgen ale unor combinații complexe cu săruri de cupru (II) ale acizilor alifatici și p,p'-diaminodifenilmetan	141
E. SCHÖNBERGER, Contribuții la dozarea electrometrică a fenolului. Notă de laborator	147
Recenzii	
Un curs universitar util : Fizica teoretică, de Dr. Mircea Vasile (V. NEAGU)	151

СО Д Е Р Ж А Н И Е

КАНДИН ЛИТЯНУ, ИОАН А. КРИШАН, Коэффициент секвестрации. Коэффициент селективности	21
ПАУЛ КРЕБЛ, АНА МОРЕ-ЖАЗИГИАН, ИОН ТУРБУЦИУ, НИКОЛАЕ СЕГЕ, Влияние м-динитробензола на поведение смолы в процессах пиролиза	29
АЛЕКСАНДРУ ЗИЛБЕРГ, АДРИАНА УРСУ-ДОНЯ, ЛУДОВИК ФАЗАКАШ, К изучению тиазолов (XV). Получение 2-галоген-4-метил-5-нитро-тиазолов и изучение их реактивности	33
ИОАН А. КРИШАН, Соотношения равновесий при реакциях присоединения между реагентами, участвующими и не участвующими в других равновесиях. Применение в аналитической химии	43
ИОНЕЛ ХАЙДУК, О синтезе органициклосилазанов и некоторых родственных соединений	47
Акад. РАЛУКА РИПАН, ИЛОНА ШОШ, ЧАБА ВАРХЕЛЬИ, О α -диоксиматах переходных металлов (XI). Новые кобальтовые хелаты с α бензилдиоксимом	55
ЭУДЖЕН ВАРГА, ИЛЯНА БАЛАЖ, О N-диациламиноимидатах (V). Реакция фталимидоацетимидата с α -аминонитрилами	61
ГЕОРГЕ МАРКУ, Разделение Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} и Cm^{246} путем электрофоретического фокусирования, используя в качестве комплексообразователя полифосфат натрия	67
ГЕОРГЕ МАРКУ, КОНРАД ЛЕРЕР, Разделение UO_2^{2+} — Sr^{90} — Y^{90} и UO_2^{2+} — Eu^{152} путем электрофоретического фокусирования, используя в качестве комплексообразователя винную или лимонную кислоты	71
КАНДИН ЛИТЯНУ, СИМИОН ГОКАН, Термохроматография на бумаге (VII). Некоторые вопросы хроматографии в температурном градиенте	79
КАНДИН ЛИТЯНУ, СИМИОН ГОКАН, МАРИЯ ОНИШОР, Термохроматография на бумаге (VIII). Отделение щелочно-земельных металлов	

ИЛЯНА ГАНЯ, РУКСАНДРА ЦЭРАНУ, Соображения о реакции конденсации между о-нитробензиловым хлоридом и о-фенилендиаминном	89
ИЛЯНА ГАНЯ, РУКСАНДРА ЦЭРАНУ, Реакции с закрытием бензимидазольного цикла	95
НИКОЛАЕ АЛМАШИ, МАРГАРЕТА ДОМОКОШ, Реакции металл-карбонил (V). Кинетическое исследование реакции между дикобальтоктакарбонилем и дериватами фенилацетилена, соответственно дифенилацетилена	101
ВАЛЕР ФЭРКЭШАН, ФЛОРИКА ПАЮ, Производные фурана (V). Некоторые замечания относительно получения 2-[5'-нитрофурил(2')]-бензотиазола	107
ГЕРТРУД БАЛОГ, ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, Комплексометрическое определение фосфатов в неорганических системах и в биологических материалах	111
МАРИЯ ИОНЕСКУ, КЛАРА МАККАИ, Образование и поведение оксазолондов (IV). Выгодное получение и обсуждение механизма образования 2, 5-дизамещенных оксазолондов(4)	115
И. КЭДАРИУ, З. АНДРЕЙ, Комплексы трехвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XV). Спектрофотометрические исследования железогликолатов	119
КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, ЛУРЕЛ ДОРУЦИУ, Комплексные соединения с дифенильными дериватами (XVI). Спектрофотометрическое и фотоколориметрическое исследование комплекса хлорида меди (II) с п,п'-диаминодифенилметаном	129
КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, ЛУРЕЛ ДОРУЦИУ, Комплексные соединения с дифенильными дериватами (XVII). Спектры IR некоторых комплексных соединений с п,п'-диаминодифенилметаном и неорганическими солями	135
КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, ЛУРЕЛ ДОРУЦИУ, Комплексные соединения с дифенильными дериватами (XIX). Спектрофотометрическое, фотоколориметрическое исследование и рентгеновские спектры некоторых комплексных соединений с солями меди (II) алифатических кислот и п,п'-диаминодифенилметана	141
Э. ШЭНБЕРГЕР, К электрометрическому определению фенола	147
Рецензии	151

SOMMAIRE — CONTENTS — INHALT

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, Le coefficient de séquestration. Le coefficient de sélectivité	7
PAUL KRÖBL, ANA MORE-JAZIGHIAN, ION TURBUȚIU, NICOLAE SZEGHÓ, The Influence of m-Dinitrobenzene Upon the Behaviour of the Pitch in the Pyrolysis Processes	21
ALEXANDRU SILBERG, ADRIAN URȘU-DONEA, LUDOVIC FAZAKAS, Contributions to the Study of Thiazoles (XV). The Acquisition of 2-Halogen-4-Methyl-5-Nitro-thiazoles and the Study of their Reactivity	29
IOAN AL. CRIȘAN, La connexion des équilibres dans le cas des réactions d'addition entre réactifs non-participants et participants à d'autres équilibres. Applications en chimie analytique	33
IONEL HAIDUC, On the Synthesis of Organocyclosilazanes and Related Compounds Acad. RAȚUCA RIPAN, ILONA SOOS, CSABA VARHELYI, Über die α -Dioximin-komplexe der Übergangsmetalle (XXI). Neue Kobalt-Chelate mit α -Benzyl-dioxim	43
	47

EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, Über die N-Diacylamino-Imidsäureestern (V). Umsetzungen von Phthalimido-acetimidsäureestern mit α -Aminonitrilen	55
GHEORGHE MARCU, Separation of Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} and Cm^{248} through Electrophoretical Focusing using the Sodium Polyphosphate as Complexing Agent	61
GHEORGHE MARCU, CONRAD LEHRER, Separation of $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ and $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$ through Electrophoretical Focusing using the Tartaric or Citric Acid as Complexing Agent	67
CANDIN LITEANU, SIMION GOCAN, Thermochromatographie sur papier (VII). Certains problèmes concernant la chromatographie en gradient de température	71
CANDIN LITEANU, SIMION GOCAN, MARIA ONIŞOR, Thermochromatographie sur papier (VIII). Séparation des métaux alcalino-terreux	79
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, On the Condensation of o-Phenylenediamine with o-Nitrobenzyl Chloride	89
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, Benzimidazole Ring Closure Reactions	95
NICOLAE ALMASI, MARGARETA DOMOKOS, The Reactions of Metal Carbonyls (V). The Kinetic Study of the Reaction of Dicobalt-Octacarbonyl with Substituted Phenyl and Diphenyl Acetylenes	101
VALER FĂRCĂŞAN, FLORICA PAIU, Dérivés du furane (V). Observations relatives à la préparation du 2-[5'-nitrofuryl(2')]-benzthiazol	107
GERTRUD BALOGH, EDMUND FELSZEGHY, The Complexometrical Dosing of the Phosphates in Inorganic Systems and Biological Materials	111
MARIA IONESCU, CLARA MAKKAY, Formation et comportement des oxazolidones (IV). Obtention avantageuse et discussion du mécanisme de formation des oxazolidones(4) 2,5-disubstituées	115
I. CĂDARIU, Z. ANDREI, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XXV). Recherches spectrophotométriques sur les ferriglycolates	119
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL DORUȚIU, Combinaisons complexes avec des dérivés diphenyliques (XVII). Étude spectrophotométrique et photocolorimétrique du complexe de chlorure de cuivre (II) avec du p,p'-diamino-diphénylméthane	129
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL, DORUȚIU, Combinaisons complexes avec des dérivés diphenyliques (XVIII). Les spectres IR des combinaisons complexes avec du p,p'-diaminodiphénylméthane et des sels minéraux	135
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, AUREL DORUȚIU, Combinaisons complexes avec des dérivés diphenyliques (XIX). Étude spectrophotométrique, photocolorimétrique et spectres Roentgen des combinaisons complexes avec des sels de cuivre (II), des acides aliphatiques et du p,p'-diaminodiphénylméthane	141
E. SCHÖNBERGER, Contributions to Electrometrical Determination of Phenol	147
 Livres parus — Books — Bücherbesprechung	 151

COEFICIENTUL DE SECHESTRARE. COEFICIENTUL DE SELECTIVITATE

de

CANDIN LITEANU și IOAN AL. CRIȘAN

Lucrare prezentată la Sesiunea republicană de chimie de la Iași, 28–30 mai 1964

În multe cazuri care se ivesc în practica analitică se pune problema aprecierii gradului de angajare al unui compus chimic oarecare de către un reactiv anumit sau de către mai mulți reactivi simultan. Cu toate încercările și propunerile făcute pînă în prezent în acest scop, încă nu s-au dat criterii destul de precise și unanim acceptate, care să se poată aplica la toate cazurile care apar în practică.

În mod obișnuit se consideră drept criteriu de apreciere, de exemplu, al unui agent de mascare pentru un cation metalic, concentrația ionilor metalici liberi în soluția respectivului agent de mascare.

Pentru cazul particular al mascării unor ioni prin precipitare și aprecierea acestei acțiuni, s-a dat de către Hulanicki [1] așa-numitul „coeficient de mascare”, care nu este altceva decît concentrația ionilor metalici liberi, disociați de un precipitat oarecare, calculată cu ajutorul produsului aparent de solubilitate.

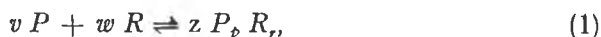
Iașimirskii și Vasiliev [2] au propus să se aprecieze capacitatea de mascare a unui agent complexant printr-o funcție numită „complexitate”, care este raportul dintre concentrația analitică a ionilor metalici aflați într-o soluție cu agent complexant și concentrația ionilor metalici liberi din aceeași soluție. Această noțiune a fost folosită de Socevanov [3] într-un studiu teoretic asupra selectivității în analiza complexometrică.

Recent, Cheng [4] a propus să se folosească așa numita „fracție de selectivitate” pentru aprecierea capacității de mascare a unui ion metalic de către doi agenți complexanți, propunînd ca această mărime să fie definită prin raportul dintre patratul logaritmului cu semn schimbat al concentrației ionilor metalici liberi în prezența agentului mai puternic de mascare și logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor metalici liberi în prezența agentului de mascare mai slab.

Întrucît în toate cazurile de blocare (complexare, precipitare etc.) a unei specii chimice este vorba de un echilibru chimic, se poate găsi un parametru pentru aprecierea cantitativă a angajării acelei specii chimice în compusul respectiv, ținînd cont de echilibrul care are loc. *În acest scop, propunem a se generaliza denumirea de „sechestrare” pentru acțiunea de blocare a unei specii chimice într-un compus oarecare și de „agent sechestrant” pentru reactivul folosit.* Pînă în ultimul timp, termenul de „sechestrant” s-a folosit doar la denumirea unui grup de reactivi capabili de a forma cu ionii metalici combinații chelate și solubile [5—8]. Acceptînd definiția de mai sus, se vor trata ca agenți sechestranți toți agenții de complexare, precipitare, solubilizare selectivă, schimb ionic, extracție etc., întrucît toți au la baza folosirii lor același principiu general: acțiunea lor de a bloca unele specii chimice, acțiune care poate fi caracterizată cantitativ pe baza echilibrului chimic respectiv care are loc.

În lucrarea de față se propune și folosirea unui nou parametru pentru caracterizarea capacității de sechestrare a unui agent chimic, parametru care se poate numi „coeficient de sechestrare” și a unui alt parametru, derivat din primul, „coeficientul de selectivitate”, care poate caracteriza concurența între doi sau mai mulți agenți sechestranți asupra unei specii chimice, respectiv selectivitatea unui agent de sechestrare.

A. Coeficientul de sechestrare. Dacă se consideră soluția unui compus chimic P_pR_r , rezultat din reacția între specia chimică P și reactantul R (care poate fi un agent de sechestrare oarecare), conform reacției:



în această soluție specia chimică P se va afla atît sub formă de specie „liberă” P , cît și sub formă de specie P_pR_r , sau specii intermediare P_iR_j , în care P este sechestrată mai mult sau mai puțin. Se poate spune că *specia P se află repartizată între două „faze”, miscibile sau nemiscibile*, dintre care prima este faza în care există specia nesechestrată P , iar în cealaltă se află toate speciile P_iR_j și P_pR_r , în care specia P este sechestrată.

Deoarece repartiția unei specii chimice P între „faza nesechestrantă” și „faza sechestrantă” este analogă cu repartiția unui compus chimic între doi solvenți nemiscibili, ca de ex. apa și eterul și întrucît între cele două „faze” există un echilibru, acel al reacției (1), se poate caracteriza repartiția speciei P între „faza sechestrantă” și „faza nesechestrantă” printr-o „constantă de repartiție” de tip Nernst [9,10], notată cu K , care în fond este raportul dintre concentrația c_s a speciei chimice P din „faza sechestrantă” și concentrația c_n a speciei P din „faza nesechestrantă”, conform egalității:

$$K_s = \frac{c_s}{c_n} \quad (2)$$

Dacă se notează concentrația analitică a speciei chimice P cu c_p , se poate scrie:

$$c_s = c_p - c_n \quad (3)$$

Înlocuind valoarea c_s din (3) în egalitatea (3), rezultă formula „coeficientului de sechestrare“:

$$K_s = \frac{c_p - c_n}{c_n} \quad (4)$$

Deoarece în mod practic se poate considera că nu se comite o eroare apreciabilă cînd:

$$\frac{c_p}{c_n} \geq 10^3, \quad (5)$$

deci cînd c_n reprezintă doar 0,1% din c_p , se poate considera că:

$$c_p - c_n \approx c_p \quad (6)$$

și formula (4) devine:

$$K_s = \frac{c_p}{c_n} \quad (7)$$

1. *Sechestrarea prin complexare.* Scriind legea acțiunii maselor pentru reacția (1), se obține:

$$K_{P_p R_r}^z = \frac{[P_p R_r]^z}{[P]^v [R]^w} = \frac{[P_p R_r]^z}{c_n^v \cdot [R]^w} \quad (8)$$

Pe baza stoechiometriei reacției (1) se pot scrie următoarele egalități:

$$[P_p R_r]_{\text{format}} = \frac{z}{v} [P]_{\text{sechestrat}} = \frac{z}{v} \cdot c_s = \frac{z}{v} (c_p - c_n) \approx \frac{z}{v} \cdot c_p \quad (9)$$

$$[R]_{\text{neracționat}} = \frac{w}{v} [P]_{\text{nesechestrat}} = \frac{w}{v} \cdot c_n \quad (10)$$

Înlocuind aceste valori în expresia (8), rezultă:

$$K_{P_p R_r}^z = \frac{\left(\frac{z}{v} \cdot c_p\right)^z}{c_n^v \cdot \left(\frac{w}{v} \cdot c_n\right)^w} = \frac{v^{w-z} \cdot z^z \cdot c_p^z}{w^w \cdot c_n^{v+w}} \quad (11)$$

Din egalitatea (11) se poate exprima concentrația speciei P din „faza nesechestrantă“, în funcție de condițiile concrete de lucru:

$$c_n = \sqrt[v+w]{\frac{v^{w-z} \cdot z^z \cdot c_p^z}{w^w \cdot K_{P_p R_r}^z}} \quad (12)$$

Înlocuind această valoare în formula (7), se obține:

$$K_{sc} = \frac{c_p}{\sqrt[v+w]{\frac{v^{w-z} \cdot z^z \cdot c_p^z}{w^w \cdot K_{P_p R_r}^z}}} \quad (13)$$

Expresia (13) se mai poate scrie :

$$K_{sc} = \frac{c_P^{1 - \frac{z}{v+w}}}{\sqrt[v+w]{\frac{v^{w-z} \cdot z^z}{w^w \cdot K_{P_p R_r}^z}}} \quad (14)$$

Din formula (14) se vede că, „coeficientul de sechestrare“ K_{sc} al unui agent de complexare, adăugat în cantități stoechiometrice, depinde de concentrația analitică c_p a speciei chimice P , de stabilitatea compusului $P_p R_r$ și de stoechiometria reacției (1), așa cum se știe și din practica analitică. Dar formula (14) este valabilă numai pentru cazul în care se folosesc cantități stoechiometrice de reactanți P și R . În cazul folosirii unui exces de agent complexant R , echilibrul (1) este deplasat spre dreapta și va fi caracterizat și prin concentrația excesului de reactiv sechestrant. Dacă se notează cu c_R concentrația analitică a reactantului R în cazul unui exces de reactiv sechestrant și ținînd cont de stoechiometria reacției, se poate scrie :

$$[R]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{v} [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{w}{v} \cdot c_p \quad (15)$$

$$[K]_{\text{nereacționat}} = c_R - [R]_{\text{reacționat}} = c_R - \frac{w}{v} \cdot c_p \quad (16)$$

Introducînd valorile $[R]_{\text{nereacționat}}$ din (16) și $[P_p R_r]$ din (9) în egalitatea (8), considerînd și aproximația (6), se obține :

$$K_{sc} = \frac{c_p^{1 - \frac{z}{v}}}{\sqrt[v]{\frac{z^z}{v^z \cdot \left(c_R - \frac{w}{v} c_p\right)^w \cdot K_{P_p R_r}^z}}} \quad (17)$$

Din formula (16) se vede că în cazul folosirii unui exces de reactiv „coeficientul de sechestrare“ K_{sc} este proporțional și cu diferența dintre concentrația analitică a reactantului sechestrant R și concentrația analitică c_p a substanței P . Va avea deci, evident, valori mărite în cazul unui exces de reactiv.

Formulele (14) și (17) se pot aplica la toate cazurile de sechestrare prin formare de combinații complexe, cum sînt de exemplu reacțiile ionului Fe^{3+} cu Y^{4-} (anionul acidului etilendiamintetraacetic), acidul sulfosalicilic, tironul, acidul acetic etc. Efectuînd calculele necesare pentru cîteva cazuri concrete, se obțin rezultatele trecute în tabelul 1 și 2.

Tabel 1

Sechestrarea prin complexare cu reactiv adăugat în cantități stoechiometrice

Complexul $P_p R_r$ ($P = Fe^{3+}$)	$K_{P_p R_r}$	c_P	K_{Sc}	$\log K_{Sc}$
$Fe(CH_3COO)_2^+$	10^8 [15]	10^{-2}	$10^{1,52}$	1,52
$FeC_6H_2O_8S_2^-$	10^{10} [16]	10^{-2}	$10^{4,00}$	4,00
$FeC_7H_3O_6S^-$	$10^{14,42}$ [17]	10^{-2}	$10^{6,21}$	6,21
FeY^-	$10^{25,1}$ [18]	10^{-2}	$10^{11,55}$	11,55

Aici s-a notat: $C_6H_2O_8S_2^-$ anionul acidului pirocatehin-3, 5-disulfonic, $C_7H_3O_6S^-$ anionul acidului sulfosalicilic.

Tabel 2

Sechestrarea prin complexare cu exces de reactiv

Complexul $P_p R_r$ ($P = Fe^{3+}$)	c_P	c_R	K_{Sc}	$\log K_{Sc}$
$Fe(CH_3COO)_2^+$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{4,00}$	4,00
$FeC_6H_2O_8S_2^-$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{8,30}$	8,30
$FeC_7H_3O_6S^-$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{12,72}$	12,72
FeY^-	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{23,40}$	23,40

2. Sechestrarea prin precipitare. Dacă se consideră reacția de precipitare :



se poate afla concentrația de substanță P nesechestrată c_n din produsul de solubilitate :

$$S_{P_t Q_q} = [P]^t \cdot [Q]^q = c_n^t \cdot [Q]^q \quad (19)$$

Pe baza reacției (18) se mai poate scrie :

$$[Q] = \frac{q}{t} \cdot [P] = \frac{q}{t} \cdot c_n \quad (20)$$

și înlocuind în [19], se obține :

$$S_{P_t Q_q} = \frac{q^q \cdot c_n^{q+t}}{t^q} \quad (21)$$

de unde :

$$c_n = \sqrt[q+t]{\frac{t^q \cdot S_{P_t Q_q}}{q^q}} \quad (22)$$

Introducînd această expresie în (7), rezultă formula „coeficientului de

sechestrare“ în cazul precipitării (notat prescurtat K_{sp}) cu reactiv în cantitate stoechiometrică :

$$K_{sp} = \frac{c_P}{\sqrt[q+t]{\frac{t^q \cdot S_{P_t Q_q}}{q^q}}} \quad (23)$$

Dacă se folosește un exces de reactiv precipitant Q , în formulă va trebui să se introducă și în acest caz concentrația c_Q a excesului de reactiv Q , care se poate exprima în felul următor :

$$[Q]_{\text{reacționat}} = \frac{q}{t} \cdot [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{q}{t} \cdot c_P \quad (24)$$

$$[Q]_{\text{nereacționat}} = c_Q - [Q]_{\text{reacționat}} \approx c_Q - \frac{q}{t} \cdot c_P \quad (25)$$

Introducînd ultima valoare în (19), se obține :

$$c_n = \sqrt[q+t]{\frac{S_{P_t Q_q}}{\left(c_Q - \frac{q}{t} \cdot c_P\right)^q}} \quad (26)$$

iar formula „coeficientului de sechestrare“ va fi în acest caz :

$$K_{sp} = \frac{c_P}{\sqrt[q+t]{\frac{S_{P_t Q_q}}{\left(c_Q - \frac{q}{t} \cdot c_P\right)^q}}} \quad (27)$$

În tabelele 3 și 4 se dau valorile K_{sp} calculate pentru cîteva cazuri concrete, cu ajutorul formulelor (23) și (27).

Tabel 3

Sechestrarea prin precipitare cu reactiv adăugat în cantitate stoechiometrică

Precipitatul $P_t Q_q$ ($P = Pb^{2+}$)	$S_{P_t Q_q}$ [19]	c_P	K_{sp}	$\log K_{sp}$
PbSO ₄	$10^{-7,66}$	10^{-1}	$10^{2,83}$	2,83
PbCO ₃	$10^{-12,82}$	10^{-1}	$10^{5,41}$	5,41
PbCrO ₄	$10^{-13,75}$	10^{-1}	$10^{6,87}$	6,87
PbS	$10^{-28,96}$	10^{-1}	$10^{13,48}$	13,48

Tabel 4

Sechestrarea prin precipitare cu exces de reactiv

Precipitatul $P_t Q_q$ ($P = Pb^{2+}$)	c_P	c_Q	K_{sp}	$\log K_{sp}$
PbSO ₄	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{5,75}$	5,76
PbCO ₃	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{10,82}$	10,82
PbCrO ₄	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{11,75}$	11,75
PbS	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{26,96}$	26,96

3. *Sechestrarea sub acțiunea a doi agenți complexanți.* În acest caz substanța P este sechestrată simultan atât de reactantul R , cât și de reactantul T , conform reacției:



pentru care se poate demonstra că este valabilă următoarea expresie a legii acțiunii maselor [11]:

$$\frac{[P_pR_r]^m [P_yT_z]^n}{[P]^v [R]^w [T]^t} = K_{P_pR_r}^m \cdot K_{P_yT_z}^n \quad (29)$$

Pe baza stoechiometriei reacției (28) se poate scrie:

$$[P_pR_r]_{\text{format}} = \frac{m}{v} [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{m}{v} \cdot c_P \quad (30)$$

$$[P_yT_z]_{\text{format}} = \frac{n}{v} [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{n}{v} \cdot c_P \quad (31)$$

precum și:

$$[R]_{\text{nereacționat}} = \frac{w}{v} [P]_{\text{nereacționat}} = \frac{w}{v} \cdot c_n \quad (32)$$

$$[T]_{\text{nereacționat}} = \frac{t}{v} [P]_{\text{nereacționat}} = \frac{t}{v} \cdot c_n \quad (33)$$

Introducînd aceste valori în (29) și notînd și în acest caz concentrația speciilor P nesechestrare cu c_n , rezultă:

$$\frac{m^m \cdot n^n \cdot v^{t+w-m-n} \cdot c_P^{m+n}}{w^w \cdot t^t \cdot c_n^{t+v+w}} = K_{P_pR_r}^m \cdot K_{P_yT_z}^n \quad (34)$$

Exprimînd c_n din (34) și înlocuind în (7), se obține formula „coeficientului de sechestrare“ pentru cazul acțiunii simultane a doi agenți complexanți, adăugați în proporție stoechiometrică (în acest caz coeficientul de sechestrare se notează K_{sec}):

$$K_{sec} = \frac{1 - \frac{m+n}{t+v+w}}{c_P} \sqrt[t+v+w]{\frac{m^m \cdot n^n \cdot v^{t+w-m-n}}{w^w \cdot t^t \cdot K_{P_pR_r}^m \cdot K_{P_yT_z}^n}} \quad (35)$$

Dacă se lucrează cu exces de reactivi și în acest caz trebuie să se folosească concentrațiile analitice c_R și c_T ale celor doi agenți complexanți R și T , considerînd următoarele egalități:

$$[R]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{v} \cdot [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{w}{v} \cdot c_P \quad (36)$$

$$[T]_{\text{reacționat}} = \frac{t}{v} \cdot [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{t}{v} \cdot c_P \quad (37)$$

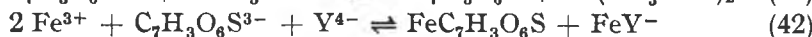
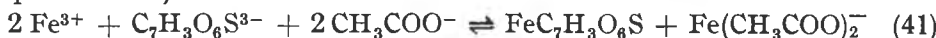
$$[R]_{\text{nereacționat}} \approx c_R - \frac{w}{v} \cdot c_P \quad (38)$$

$$[T]_{\text{nereacționat}} \approx c_T - \frac{t}{v} \cdot c_P \quad (39)$$

Înlocuind aceste valori, împreună cu cele din egalitățile [30] și (31) în egalitatea (29) și exprimând c_n , după introducerea acesteia în (7), rezultă:

$$K_{scc} = \frac{1 - \frac{m+n}{v} c_P}{\sqrt[m \cdot n]{v^{m+n} \cdot \left(c_R - \frac{w}{v} c_P\right)^w \left(c_T - \frac{t}{v} c_P\right)^t K_{P_p R_r}^m \cdot K_{P_y R_z}^n}} \quad (40)$$

Cu ajutorul formulelor (35) și (40) s-au calculat datele din tabelul 5 pentru reacțiile:



(aci s-a notat anionul acidului sulfosalicilic prin formula sa brută).

Tabel 5

Sechestrarea Fe^{3+} prin complexare simultană cu sulfosalicilat și acetat sau sulfosalicilat și etilendiamintetraacetat, conform reacțiilor (41) și (42)

Reacția	c_P	c_R	c_T	K_{scc}	$\log K_{scc}$	Obs.
41	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$10^{3,94}$	3,34	stoichiometric
	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{9,01}$	9,01	exces
42	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{8,88}$	8,88	stoichiometric
	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{20,45}$	20,45	exces

4. *Sechestrarea sub acțiunea a doi agenți precipitanți.* În cazul sechestrării simultane a unei substanțe P de către doi agenți precipitanți Q și V , se poate scrie reacția de dublă precipitare:



pentru care se poate scrie [11]:

$$\frac{[P_p Q_q]^m [P_g V_h]^n}{[P]^v [Q]^w [V]^t} = K_{P_p Q_q}^m \cdot K_{P_g V_h}^n \quad (44)$$

Egalitatea (44) se mai poate scrie:

$$\frac{[P_p Q_q]^m}{K_{P_p Q_q}^m} \cdot \frac{[P_g V_h]^n}{K_{P_g V_h}^n} = [P]^v [Q]^w [V]^t \quad (45)$$

Pe de altă parte:

$$\frac{[P_p Q_q]}{K_{P_p Q_q}} = S_{P_p Q_q} \quad (46) \quad \text{și} \quad \frac{[P_g V_h]}{K_{P_g V_h}} = S_{P_g V_h} \quad (47)$$

Introducînd produșii de solubilitate în formula (45), se obține:

$$S_{P_p Q_q}^m \cdot S_{P_g V_h}^n = [P]^v [Q]^w [V]^t \quad (48)$$

Pe baza stoechiometriei reacției (43) se poate scrie :

$$[Q]_{\text{nereacționat}} = \frac{w}{v} [P]_{\text{nereacționat}} = \frac{w}{v} \cdot c_n \quad (49)$$

$$[V]_{\text{nereacționat}} = \frac{t}{v} [P]_{\text{nereacționat}} = \frac{t}{v} \cdot c_n \quad (50)$$

și înlocuind aceste valori în (48), rezultă :

$$S_{P_p Q_q}^m \cdot S_{P_g V_h}^n = \frac{t^t \cdot w^w \cdot c_n^{v+w+t}}{v^{t+w}} \quad (51)$$

de unde :

$$c_n = \sqrt[v+w+t]{\frac{v^{t+v} \cdot S_{P_p Q_q}^m \cdot S_{P_g V_h}^n}{t^t \cdot w^w}} \quad (52)$$

Introducînd această valoare în expresia (7), se obține formula „coeficientului de sechestrare” (notat acum K_{spp}) pentru cazul a doi agenți de precipitare adăugați în cantități stoechiometrice :

$$K_{spp} = \frac{c_p}{\sqrt[v+w+t]{\frac{v^{t+v} \cdot S_{P_p Q_q}^m \cdot S_{P_g V_h}^n}{t^t \cdot w^w}}} \quad (53)$$

În cazul în care se lucrează cu exces de reactivi, se pot nota concentrațiile analitice ale agenților precipitanți Q și V cu c_Q și c_V și se poate scrie :

$$[Q]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{v} [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{w}{v} \cdot c_p \quad (54)$$

$$[V]_{\text{reacționat}} = \frac{t}{v} [P]_{\text{reacționat}} \approx \frac{t}{v} \cdot c_p \quad (55)$$

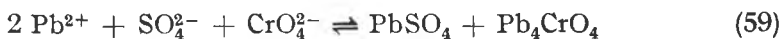
$$[Q]_{\text{nereacționat}} = c_Q - \frac{w}{v} \cdot c_p \quad (56)$$

$$[V]_{\text{nereacționat}} = c_V - \frac{t}{v} \cdot c_p \quad (57)$$

După introducerea acestor valori în (48), se poate exprima c_n , care fiind introdusă în (7), se obține :

$$K_{spp} = \frac{c_p}{\sqrt[v]{\frac{S_{P_p Q_q}^m \cdot S_{P_g V_h}^n}{\left(c_Q - \frac{w}{v} \cdot c_p\right)^w \cdot \left(c_V - \frac{t}{v} \cdot c_p\right)^t}}} \quad (58)$$

Cu ajutorul formulelor (53) și (58) s-au calculat datele din tabelul 6 pentru reacțiile :

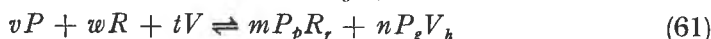


Tabel 6

Sechestrarea Pb^{2+} prin precipitare simultană cu sulfat și cromat sau carbonat și cromat, conform reacțiilor (59) și (60)

Reacția	c_P	c_Q	c_V	K_{scpp}	$\log K_{scpp}$	Obs.
59	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{4,20}$	4,20	stoichiometric
	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{8,88}$	8,88	exces
60	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{3,49}$	5,49	stoichiometric
	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$10^{11,46}$	11,46	exces

5. Sechestrarea sub acțiunea unui agent complexant și al unui agent precipitant. Acest caz este în principiu identic cu cele discutate pînă în prezent și se poate scrie și în acest caz reacția care are loc la formarea simultană a unui complex $P_p R_r$ și a unui precipitat $P_g V_h$.



Scriind și în acest caz legea acțiunii maselor, rezultă [11]:

$$\frac{[P_p R_r]^m [P_g V_h]^n}{[P]^v [R]^w [V]^t} = K_{P_p R_r}^m \cdot K_{P_g V_h}^n \quad (62)$$

Egalitatea (62) se mai poate scrie:

$$\frac{[P_p R_r]^m}{[P]^v [R]^w [V]^t} = K_{P_p R_r}^m \cdot \frac{K_{P_g V_h}^n}{[P_g V_h]^n} \quad (63)$$

Ținînd cont de egalitatea (47), expresia (63) se poate scrie și sub următoarea formă:

$$\frac{[P_p R_r]^m}{[P]^v [R]^w [V]^t} = \frac{K_{P_p R_r}^m}{S_{P_p R_r}^n} \quad (64)$$

Dacă se înlocuiesc concentrațiile de echilibru din membrul stîng al expresiei (64) cu valorile corespunzătoare, conform egalităților (30), (32) și (50), se obține:

$$\frac{m^m \cdot c_P^m}{t^t \cdot v^{m-t-w} \cdot w^w \cdot c_n^{t-v-w}} = \frac{K_{P_p R_r}^m}{S_{P_g V_h}^n} \quad (65)$$

Exprimînd c_n din egalitatea (65) și introducînd valoarea sa în (7), rezultă:

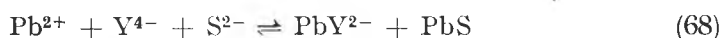
$$K_{scp} = \frac{c_P^{1 - \frac{m}{t+v+w}}}{\sqrt[t+v+w]{\frac{m^m \cdot S_{P_g V_h}^n}{t^t \cdot v^{m-t-w} \cdot w^w \cdot K_{P_p R_r}^m}}} \quad (66)$$

La sechestrarea speciei chimice P cu exces de agent complexant și de agent precipitant trebuie să se folosească și în acest caz concentrațiile analitice ale reactanților în exces (c_R și c_V). Ținînd cont de egalitățile (30),

(38) și (57) și introducând valorile corespunzătoare ale concentrațiilor de echilibru date de aceste egalități, apoi exprimând c_n , după introducerea sa în formula (7), se obține:

$$K_{scp} = \frac{c_P^{1-\frac{m}{v}}}{\sqrt[v]{\frac{m^m \cdot S_{P_R}^n \cdot V_h}{v^m \cdot \left(c_R - \frac{w}{v} \cdot c_P\right)^w \cdot \left(c_V - \frac{t}{v} \cdot c_P\right)^t \cdot K_{P_P R_r}^m}}} \quad (67)$$

Cu ajutorul formulelor (66) și (67) s-au calculat datele din tabelul 7 pentru cazul sechestrării simultane a Pb^{2+} cu etilendiamintetraacetat și sulfură, conform reacției:



considerînd $K_{PbY^{2-}} = 10^{18,04}$ [20].

Tabel 7

Sechestrarea Pb^{2+} prin complexare și precipitare simultană

Reacția	c_P	c_R	c_V	K_{scp}^c	$\log K_{scp}$	Obs.
68	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{14,32}$	14,32	stoichiometric exces
	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$10^{43,00}$	43,00	

6. *Sechestrarea prin extracție.* În acest caz coeficientul de sechestrare este constanta de repartiție. Datorită importanței deosebite a sechestrării prin extracție, se va reveni într-o notă viitoare asupra acestui caz, cînd se vor discuta toate tipurile de extracție.

B. **Coeficientul de selectivitate.** Pentru toate cazurile de sechestrare se pune problema folosirii unui parametru, cu ajutorul căruia să se poată aprecia cantitativ selectivitatea unui agent de sechestrare. În acest scop propunem a se generaliza, într-o nouă definiție, „coeficientul de selectivitate” [12,13], folosit în cazul extracției, care se poate aplica la toate cazurile de sechestrare. Astfel pentru cazul sechestrării unei specii chimice oarecare de către doi agenți de sechestrare, se poate defini *coeficientul de selectivitate* (notat C_s) al unui agent puternic sechestrant (caracterizat de un coeficient de sechestrare K_s' mare), față de unul mai puțin sechestrant (caracterizat de un coeficient de sechestrare K_s'' mic), cu ajutorul raportului celor doi coeficienți de sechestrare, conform egalității:

$$C_s = \frac{K_s'}{K_s''} \quad (69)$$

Se vede că pentru cazul

$$C_s = 1 \quad (70)$$

cei doi agenți secheștranți au aceeași selectivitate, ca atare vor bloca în egală măsură specia chimică respectivă. În toate celelalte cazuri, valoarea coeficientului de selectivitate este prin definiție mai mare decât unitatea și permite aprecierea agenților de secheștrare, precum și alegerea unor agenți de secheștrare în funcție de scopul urmărit și de condițiile concrete de lucru. În tabelul 8 se dau valorile „Coeficientului de selectivitate” C_s pentru câteva cazuri concrete.

Tabel 8

Specia secheștrată	Agentul				C_s	log C_s	Obs.
	mai puternic		mai slab				
	secheștrant	K'_s	secheștrant	K''_s			
Fe ³⁺	C ₆ H ₂ O ₈ S ₂ ⁻	10 ^{4,0}	acetat	10 ^{1,52}	10 ^{2,48}	2,48	stoichiometric
Fe ³⁺	„	10 ^{8,3}	„	10 ^{4,0}	10 ^{4,30}	4,30	exces
Fe ³⁺	Y ⁴⁻	10 ^{11,55}	C ₆ H ₂ O ₈ S ₂ ⁻	10 ^{4,0}	10 ^{7,55}	7,55	stoichiometric
Fe ³⁺	„	10 ^{11,55}	C ₇ H ₃ O ₈ S ³⁻	10 ^{6,21}	10 ^{5,34}	5,34	stoichiometric
Fe ³⁺	C ₇ H ₃ O ₈ S ³⁻	10 ^{20,45}	C ₇ H ₃ O ₈ S ³⁻	10 ^{9,01}	10 ^{11,44}	11,44	exces
Fe ³⁺	+ Y ⁴⁻		+ acetat				
Fe ³⁺	Y ⁴⁻						
	(stoehio- metric)	10 ^{11,55}	C ₇ H ₃ O ₈ S ³⁻	10 ^{9,01}	10 ^{2,54}	2,54	caz special
			+ acetat				
			(exces)				
Fe ³⁺	C ₇ H ₃ O ₈ S ³⁻	10 ^{12,72}	Y ⁴⁻	10 ^{11,55}	10 ^{1,17}	1,17	„
	(exces)		(stoehio- metric)				
Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	10 ^{6,87}	SO ₄ ⁻	10 ^{2,83}	10 ^{4,04}	4,04	stoichiometric
Pb ²⁺	„	10 ^{11,75}	„	10 ^{5,76}	10 ^{5,99}	5,99	exces
Pb ²⁺	Y ⁴⁻ + S ²⁻	10 ^{14,23}	CrO ₄ ²⁻	10 ^{6,87}	10 ^{7,45}	7,45	stoichiometric
Pb ²⁺	„	10 ^{43,00}	„	10 ^{11,75}	10 ^{31,25}	31,25	exces

Coeficientul de selectivitate C_s prezintă o importanță deosebită pentru analiza chimică, deoarece în afară de aprecierea și alegerea agenților de secheștrare, permite și aflarea unor condiții de lucru, în care se pot efectua anumite determinări, așa cum se va arăta în notele următoare și așa cum reiese de altfel și din datele tabelului 8.

(Primit: 29 noiembrie 1965)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Hulanicki, *Talanta*, **9**, 549–557(1962).
2. K. B. Iațimirskii, V. P. Vasiliev, *Konstanti nestoikosti kompleksnih soedinenii*, Akademizdat, Moscova, 1959.
3. V. G. Socevanov, *Zavodskaya Lab.* **29**, 531–536(1963).
4. K. L. Cheng, *Analyt. Chem.*, **33**, 783 (1961).

5. R. E. Hall, Patent USA, 1956515.
6. R. L. Smith, *The Sequestration of Metals. Theoretical Considerations and Practical Applications*, Chapman & Hall London, 1959.
7. R. Pallaud, *Chim. Anal.* **43**, 488—499 (1961).
8. S. Chaberek, A. E. Martell, *Organic Sequestering Agents*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1959, pagina 10.
9. M. Berthelot, J. Jungfleisch, *Ann. chim. et phys.*, **26**, 396 (1872).
10. W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **2**, 613 (1888); **8**, 110 (1891).
11. I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.* **10**, fasc. 2, 127 (1965).
12. H. Irving, R. J. P. Williams, *Liquid-Liquid Extraction*, pagina 1316 în „I. M. Kholthoff, P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, vol. 3, Chapter 31, Interscience Publishers, New York, 1961.
13. S. Soare, I. Precup, C. Taran, *Extractia lichid-lichid*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1963, paginile 20 şi 72.
14. C. Liteanu, I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **8**, fasc. 2, 113 (1963).
15. N. P. Komar, *Osnovi kachestvennoy himicheskoy analiza. I. Ionii ravnovesia*, Izdatelstvo Harkovskoy Universiteta, Harkov, 1955, pag. 386.
16. G. Schwarzenbach, A. Willi, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 528 (1951).
17. A. Agren, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 266 (1954).
18. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
19. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*, Ediția IV, Editura de stat didactică și pedagogică, Bucureşti, 1964, pagina 674.
20. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956, pag. 7.

КОЭФФИЦИЕНТ СЕКВЕСТРАЦИИ. КОЭФФИЦИЕНТ СЕЛЕКТИВНОСТИ

(Резюме)

В работе предлагается обобщение названия „секвестрации“ для действия блокирования химического вида в каком-либо соединении, а также обобщение названия „секвестрирующего агента“ для использованного реагента, причём в качестве агентов секвестрации считаются все агенты комплексообразования, осаждения, селективного растворения, ионного обмена, экстрагирования и т. д. Для оценки и выбора секвестрирующих агентов предлагаются два новых параметра:

а) „Коэффициент секвестрации“, обозначенный через K_s , (константа типа Нернста): отношение между концентрацией секвестрированного химического вида в „секвестрирующей фазе“ и концентрацией того же химического вида в „не секвестрирующей фазе“ (обе „фазы“ могут быть смешивающимися или не смешивающимися).

б) „Коэффициент селективности“, обозначенный через S_s , (подобно тому, использованному в случае экстрагирования): отношение между коэффициентом секвестрации более сильного секвестрирующего агента и коэффициентом секвестрации менее сильного секвестрирующего агента.

Выведены конкретные формулы вычисления для случая секвестрации некоторых химических видов путём комплексообразования, осаждения, двойного комплексообразования, двойного осаждения, комплексообразования и осаждения и для вычисления коэффициентов селективности как в случае секвестрации со стехиометрической концентрацией секвестрирующего агента, так и с избытком реагента. Выведенные новые формулы были применены к конкретным случаям. При помощи этих новых параметров можно выбирать агенты секвестрации в зависимости от преследуемой цели и от конкретных условий работы; также можно узнать и условия, в которых следует производить определённый химический анализ. Помимо того, оба параметра позволяют унитарную теоретическую трактовку всех случаев блокирования химического вида, в зависимости от равновесий, которые имеют место, и от конкретных условий работы.

LE COEFFICIENT DE SÉQUESTRATION. LE COEFFICIENT DE SÉLECTIVITÉ

(R é s u m é)

Les auteurs proposent de généraliser les termes de „séquestration” pour l'action de blocage d'une espèce chimique dans un composé quelconque, et „d'agent séquestrant” pour le réactif employé, en considérant comme agents de séquestration tous les agents de complexation, de précipitation, de solubilisation sélective, d'échange ionique, d'extraction etc. Pour apprécier et choisir les agents séquestrants on propose deux nouveaux paramètres :

a) Le „*coefficient de séquestration*”, noté K_s (constante de type Nernst) : c'est le rapport de la concentration de l'espèce chimique séquestrée dans la „phase séquestrante”, à la concentration de la même espèce chimique dans la „phase non-séquestrante” (les deux phases peuvent être miscibles ou non-miscibles).

b) Le „*coefficient de sélectivité*”, noté C_s (similaire à celui qu'on emploie dans le cas d'extraction) : c'est le rapport entre le coefficient de séquestration d'un agent séquestrant plus puissant et celui d'un séquestrant plus faible.

On a déduit les formules concrètes de calcul pour le cas de la séquestration d'espèces chimiques par complexation, précipitation, double complexation, double précipitation, complexation et précipitation, ainsi que pour le calcul des coefficients de sélectivité, aussi bien dans le cas de séquestration avec concentration stœchiométrique d'agent séquestrant, qu'avec excès de réactif. Les nouvelles formules déduites ont été appliquées à des cas concrets. On peut, à l'aide de ces nouveaux paramètres, choisir les agents de séquestration en fonction du but visé et des conditions concrètes de travail, mais on peut trouver aussi les conditions dans lesquelles il faut effectuer une analyse chimique donnée. En outre, les deux paramètres permettent le traitement théorique unitaire de tous les cas de blocage d'une espèce chimique, en fonction des équilibres qui se produisent et des conditions concrètes de travail.

INFLUENȚA m-DINITROBENZENULUI ASUPRA COMPORTĂRII SMOALEI ÎN PROCESELE DE PIROLIZĂ

de

PAUL KRÖBL, ANA MORE-JAZIGHIAN, ION TURBUȚIU, NICOLAE SZEGHŐ

La fabricarea electrozilor siderurgici și a produselor de cărbune în general se caută lianți pe bază de smoală de gudron cu un conținut cât mai redus de materii volatile. O smoală cu conținut redus de volatile are un punct de înmuiere ridicat, ceea ce provoacă greutăți în operațiunile de malaxare cu ocazia pregătirii pastelor pentru presare. Din acest motiv s-au făcut încercări cu unele substanțe care introduse în pastă să ducă la micșorarea cantității de volatile în procesele de piroliză a electrozilor în timpul etapei de coacere.

S. Yamada [1, 2, 3] a studiat influența unor nitroderivați ai benzenului și a naftalinei asupra comportării smoalei în procesele de piroliză. El a folosit un amestec de izomeri de dinitronaftalină sau m-dinitrobenzen (MDB) în proporție de 25% în greutate față de smoală, urmărind creșterea carbonului liber, reziduuului de cocsificare și variația rezistenței electrice a produsului în funcție de temperatura de lucru, etc.

Yamada a găsit din analiza produșilor de reacție că între smoală și compuşii nitro- au loc reacții de oxido-reducere formându-se apă, derivați aminici, cetone, amoniac, etc. Examinările în infraroșu au arătat că reacțiile decurg prin dehidrogenarea smoalei și se formează legături duble conjugate.

Într-o lucrare anterioară [4] am studiat cu ajutorul metodei termogravimetrice comportarea unor smoli în procesele de piroliză, urmărind totodată influența unor factori mai mult fizici asupra desfășurării proceselor.

În lucrarea de față folosind tot metoda termogravimetrică am încercat să extindem observațiile lui Yamada prin urmărirea întregului proces de piroliză, deoarece pînă în prezent s-a urmărit influența acestor adaosuri prin menținerea amestecului lor cu smoala la o temperatură fixă un timp oarecare, și nu s-a spus nimic în legătură cu efectul lor asupra procesului global de piroliză, nici despre direcția lor de acționare.

Din acest motiv noi am urmărit efectul cantității MDB-lui în amestec atît asupra întregului proces de piroliză, cît și asupra diferitelor fracții de smoală în aceste procese. De asemenea s-a studiat și influența unui tratament termic prealabil asupra amestecurilor de smoală și MDB,

Partea experimentală. S-a lucrat cu o smoală care a avut punctul de înmuiere de 86°C iar cantitatea de insolubil în benzen de 23,5%. În afară de smoală s-a lucrat și cu un gudron de temperatură înaltă obținută la Combinatul siderurgic Hunedoara.

Influența cantității de MDB. Smoala a fost amestecată cu cantități variabile de MDB 1%, 3% și 10% iar gudronul cu 10%. Pentru stabilirea influenței adaosului asupra degazării smoalei, respectiv a gudronului s-a efectuat și degazarea smoalei și a gudronului inițial, în condițiile TG. S-a lucrat în atmosferă inertă de metan, viteza de încălzire 10°C/minut, cantitățile de probe identice: circa 1 g într-un creuzet de porțelan. Termogramele obținute în aceste condiții sînt trecute în fig. 1.

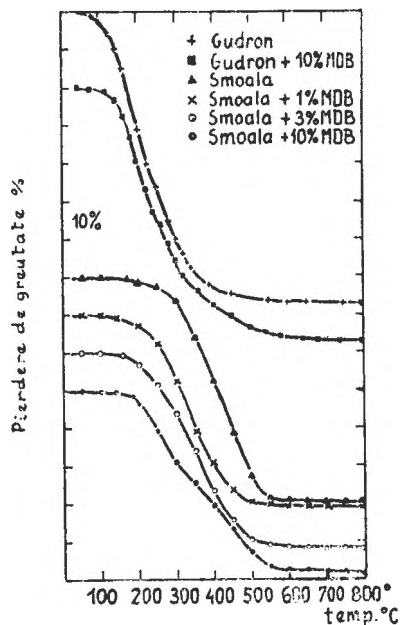


Fig. 1.

Din aceste termograme s-au calculat cantitățile de volatile ce s-au degajat în diferitele intervale de temperatură între 20–800°C. Rezultatele sînt trecute în tabelele la, 1b și 2.

Tabel 1a

Proba	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperatură în % de la								Materii volatile totale %
	20° – 100° C	100° – 200° C	200° – 300° C	300° – 400° C	400° – 500° C	500° – 600° C	600° – 700° C	700° – 800° C	
Smoală fără MDB	0,0	0,96	5,15	21,76	24,85	6,25	0,46	0,15	59,51
Smoală cu 1% MDB	0,04	2,26	14,60	21,67	10,04	1,01	0,68	0,05	50,85
Smoală cu 3% MDB	0,0	3,19	13,11	20,47	12,37	1,92	0,21	0,05	51,32
Smoală cu 10% MDB	0,0	3,47	15,36	11,30	12,32	4,60	0,75	0,26	48,15
Gudron fără MDB	2,72	28,42	28,37	12,80	3,04	1,07	0,42	0,17	77,01
Gudron cu 10% MDB	0,56	19,15	25,87	11,43	5,98	2,92	0,21	1,01	67,23

Tabel 1b

Proba	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperaturi raportate la materii volatile totale în % de la								Total %
	20°— 100°C	100°— 200°C	200°— 300°C	300°— 400°C	400°— 500°C	500°— 600°C	600°— 700°C	700°— 800°C	
Smoală fără MDB	0,0	1,62	8,67	36,50	41,80	10,50	0,79	0,25	100
Smoală cu 1% MDB	0,08	5,42	28,70	42,60	19,70	1,98	1,30	0,09	100
Smoală cu 3% MDB	0,0	6,20	25,50	39,80	24,09	3,74	0,40	0,09	100
Smoală cu 10% MDB	0,20	7,70	31,95	23,50	25,50	9,55	1,56	0,54	100
Gudron fără MDB	3,53	36,90	36,86	16,60	3,90	1,39	0,54	0,02	100
Gudron cu 10% MDB	0,80	28,40	38,40	17,00	8,90	4,34	0,30	1,40	100

Tabel 2

Proba	Materii vola- tile totale %	Materii vola- tile totale — % MDB %	Materii vola- tile recalcu- late, %	-ΔMV %	Scădere de MV %
Smoală fără MDB	59,5	59,5	59,5	—	0,0
Smoală cu 10% MDB	48,15	39,15	43,02	16,48	27,7
Smoală cu 3% MDB	51,32	48,32	49,81	9,69	16,2
Smoală cu 1% MDB	50,85	49,85	50,35	9,25	15,5
Gudron fără MDB	77,01	77,01	77,01	—	0,0
Gudron cu 10% MDB	67,23	57,23	63,58	13,43	17,4

Din aceste date rezultă următoarele :

În urma adaosului de MDB, cantitatea de materii volatile scade cu atât mai mult cu cât cantitatea de adaos este mai mare, ceea ce confirmă observația lui Yamada obținută prin altă cale că este vorba de o reacție de oxidare în care gradul de reacționare este determinat de cantitatea de oxidant.

Se observă că pînă la 260°C degajarea de volatile e mult mai intensă ca și în cazul smoalei sau a gudronului inițial, acest lucru explicîndu-se prin volatilizarea produsului de reducere al MDB-ului. În celelalte intervale de degazare cantitatea de materii volatile îndepărtate este însă totdeauna mai redusă, și această scădere crește și ea cu creșterea cantității de MDB utilizat. Repartizarea volatilelor este mult mai uniformă între diferitele intervale de temperatură. Totuși, începînd de la 300°C, cantitățile de volatile formate sînt totdeauna mai reduse în cazul folosirii MDB-lui, chiar în cantități mici.

În tabelul 2 sînt trecute rezultatele experimentale globale, considerînd că întreaga cantitate de adaos, folosit în timpul procesului de piroliză, se

volatilizează și ea, astfel încît obținem un tablou mai fidel despre efectul MDB-lui. Se observă că deja 1% MDB adăugat reduce cu 15,5% cantitatea de volatile iar cu 10% MDB, scăderea este de 27,7%. Se poate constata o relație aproape liniară între cantitatea de adaos utilizat și între scăderea procentuală a materiilor volatile.

În cazul gudronului, chiar un adaos de 10% MDB reduce volatilele cu numai 17,4%. Aceasta se datorește faptului că gudronul are un conținut ridicat de naftalină și antracen, precum și omologi ai acestora, cu care MDB formează numai compuși moleculari, și nu produce condensarea lor printr-o reacție de dehidrogenare oxidativă.

Influența MDB-lui asupra comportării diferitelor fracții de smoală. Din observația noastră de mai sus, ne-am propus să stabilim direcția de acționare a adaosului utilizat. Din această cauză, smoala a fost separată în două fracții: solubilă și insolubilă în benzen, adăugîndu-se la fiecare fracție 10% MDB. Pentru a stabili efectul adaosului, pentru comparație am efectuat piroliza și a fracțiilor individuale, fără MDB, în aceleași condiții de lucru ca mai înainte.

Cantitățile de volatile degajate în diferitele intervale de temperatură calculate din termograme sînt redată în tabelele 3a, 3b și 4 iar termogramele în fig. 2.

Tabel 3a

Fracția	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperaturi în % de la								Materii volatile totale %
	20°— 100°C	100°— 200°C	200°— 300°C	300°— 400°C	400°— 500°C	500°— 600°C	600°— 700°C	700°— 800°C	
Solubilă în benzen fără MDB . . .	0,0	0,5	3,91	17,8	32,6	20,4	1,2	0,3	76,42
Solubilă în benzen cu 10% MDB .	0,3	4,12	20,40	15,8	13,08	4,72	1,16	0,28	59,84

Tabel 3b

Fracția	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperaturi raportate la materii volatile totale în % de la								Total %
	20°— 100°C	100°— 200°C	200°— 300°C	300°— 400°C	400°— 500°C	500°— 600°C	600°— 700°C	700°— 800°C	
Solubilă în benzen fără MDB . . .	0,0	0,65	5,1	23,29	42,65	26,67	1,56	0,39	100
Solubilă în benzen cu 10% MDB . .	0,5	6,8	30,09	26,4	21,8	7,9	1,9	0,46	100

Tabel 4

Fracția	MI_{total} %	$MI_{total} -$ % MDB %	$MI_{recalcul.}$ %	ΔMI %	Scădere de MI raportată la MI a probei fără adaos. %
Solubil în benzen fără MDB	76,42	76,42	76,42	—	0,00
Solubil în benzen cu 10% MDB	59,84	49,84	51,38	25,04	32,70
Insolubil în benzen fără MDB	7,96	7,96	7,96	—	0,00
Insolubil în benzen cu 10% MDB	18,00	8,00	8,10	—	0,00

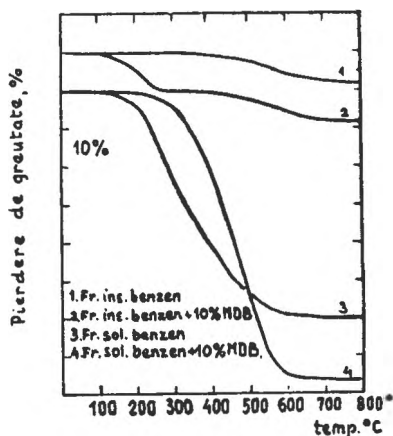


Fig. 2.

Din aceste date reiese că numai fracția solubilă în benzen este aptă să reacționeze cu MDB, iar fracția insolubilă în benzen este o fracție inactivă, nereacționabilă, lipsită de atomi de hidrogeni care ar putea reacționa, reducând astfel MDB-ul și măbind conținutul de carbon al smoalei.

Această constatare subliniază observația noastră anterioară, unde am arătat că numai fracția solubilă în benzen este o fracție aptă la reacție, deci ea participă în cea mai mare parte la procesele de condensare în timpul pirolizei, și leagă în felul acesta granulele de masă cărbunoasă din electrod, în procesele de coacere, insolubilul avînd doar un rol pasiv.

Trebuie remarcat, însă, și faptul că aceste reacții de condensare oxidativă au loc numai între 100–250°C la care participă numai moleculele

cele mai reactive cu un grad de aromaticitate mai pronunțat decât fenantrenul.

Arătăm că scăderea de volatili în cazul fracției de solubil este 32,7% în timp ce la smoală acesta era de 27,7%. Aceasta se datorește faptului că smoala inițială mai conține și o cantitate apreciabilă insolubilă în benzen, deci este firesc ca scăderea de volatili să fie mai mică.

Influența unui tratament termic prealabil. Am studiat și influența menținerii amestecului de smoală și MDB, un timp oarecare, la o anumită temperatură, asupra scăderii de materii volatili în timpul pirolizei. Amestecurile au fost ținute un anumit timp la 160°, 190°, 230°C, după care s-a efectuat piroliza lor pe termobalanță, urmărindu-se degajarea de volatili.

Rezultatele acestor măsurători pentru cantitățile totale de volatili a amestecurilor de smoală, respectiv de gudron cu MDB, sînt trecute în tabelul 5.

Tabel 5

Temp. °C	PROBA	Timp ore	MI' Δt %	MI' total %	MI' total - % MDB	MI' recalculat %	ΔMV %	Scădere de MV% raportată la MV inițial
—	Smoala fără MDB	—	—	59,50	59,50	59,50	—	0,0
160	Smoala cu 10% MDB	0	—	48,15	38,15	43,02	16,48	27,7
		1	0,94	46,48	36,48	40,53	18,97	31,80
		2	2,36	45,12	35,12	39,02	20,48	34,42
160	Smoala cu 1% MDB	0	—	50,85	49,85	50,36	9,25	15,54
		4	1,50	50,46	49,46	49,97	9,53	16,01
—	Gudron fără MDB	—	—	77,01	77,01	77,01	—	0,0
160	Gudron cu 10% MDB	0	—	67,23	57,23	63,58	13,41	17,40
		1	11,40	65,93	55,93	62,14	14,87	19,30
190	Smoala cu 10% MDB	1	2,90	46,0	36,00	40,00	19,50	32,70
		2	7,88	45,72	35,72	39,85	19,65	33,02
230	Idem	1	8,36	45,60	35,60	39,55	19,95	33,52

Se poate constata că, din cele trei temperaturi la care s-a lucrat, temperatura de 160°C este cea optimă, fiind suficient două ore de încălzire la această temperatură pentru atingerea celui mai înalt grad de condensare (cea mai mare scădere de volatili: 34,4%) obținută cu MDB în proporție de 10%. În cazul în care lucrăm numai cu 1% adaos, încălzirea nici după 4 ore nu aduce o modificare însemnată în scăderea de volatili la 160°C. Același lucru l-am constatat și în cazul gudronului cu 10% MDB.

Deoarece folosirea de MDB are o influență pronunțată asupra comportării smoalei și a gudronului în procesele de piroliză, în ceea ce privește reducerea cantității de materii volatili, aceste rezultate obținute sugerează extinderea unor cercetări mai ample în căutarea de noi adaosuri cu proprietăți de condensare și mai eficiente.

(Primit: 25 februarie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Yamada, J. chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect. **62**, 1200 (1959).
2. S. Yamada, Fuel **41**, 409 (1962).
3. S. Yamada, Proceedings of the Fifth Carbon Conference vol. II, Pergamon Press, Oxford, London, New-York, Paris, 1963, p. 431
4. P. Króbl, A. More-Jazighian, N. Szeghő, I. Turbuțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10**, fasc. 2, 17 (1965).

ВЛИЯНИЕ m-ДИНИТРОБЕНЗОЛА НА ПОВЕДЕНИЕ СМОЛЫ В ПРОЦЕССАХ ПИРОЛИЗА

(Резюме)

Было изучено влияние m-динитробензола (МДБ) на поведение смолы (точка размягчения: 86°C, нерастворимая в бензоле: 23,5%) в процессах пиролиза.

Было установлено, что при увеличении количества МДБ с 0 до 10% в смеси со смолой растет степень конденсации и уменьшается количество летучих веществ в процессе пиролиза.

Присутствие 10% МДБ уменьшает на 32,7% количество выделенных летучих веществ этой части, а в случае не растворимой в бензоле части МДБ не имеет никакого влияния.

В работе было изучено и влияние предварительной термической обработки на процессы пиролиза. Смеси смолы и МДБ содержались некоторое время при определенной температуре, после чего пробы были подвержены пиролизу на термовесах. Было установлено, что используя 10 процентный МДБ и подержав смесь при 160°C в течение 2 часов, получается самое большое уменьшение летучих веществ (36,10%).

Авторами установлено, что МДБ действует и на пек, хотя по сравнению со смолой здесь действие менее значительно.

THE INFLUENCE OF m-DINITROBENZENE UPON THE BEHAVIOUR OF THE PITCH IN THE PYROLYSIS PROCESSES

(Summary)

The authors studied the effect of m-dinitrobenzene (MDB) upon the behaviour of the pitch in the pyrolysis processes (softening point 86°C, insoluble in benzene: 23,5%).

It has been ascertained that through the increase of MDB from 0-10% in mixture with the pitch, the degree of condensation increases and the quantity of volatile substances in the pyrolysis process decreases.

The MDB acts on the fraction soluble in benzene — so that while 10% MDB reduces the quantity of volatile substances with 32,7%, it has no effect in the case of insoluble fraction. The effect of a previous thermic treatment upon the pyrolysis process was also studied.

The pitch and MDB mixtures were kept for a time at a certain temperature, being then submitted to the pyrolysis on a thermobalance.

The greatest decrease of volatile substances (36,10%) was obtained by using 10% MDB and maintaining the mixture at 160 °C for two hours.

The MDB acts on the tar too, but in comparison with the pitch the effect is smaller.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (XV)

Obținerea 2-halogen-4-metil-5-nitro-tiazolilor și studiul reactivității lor

de

ALEXANDRU SILBERG, ADRIANA URSU-DONEA ȘI LUDOVIC FAZAKAS

Spre deosebire de 2-amino-5-nitro-tiazoli, mono-, di- sau nesubstituiți la azotul aminic sau de 2-hidroxi-5-nitro-tiazoli care se obțin cu ușurință prin nitrarea directă a derivaților aminați sau hidroxilați corespunzători [1—6], 2-halogen-5-nitro-tiazolii cunoscuți s-au obținut în mod indirect, prin diazotarea 2-amino-5-nitrotiazolilor corespunzători și substituirea grupei diazo- cu halogen [7,8]. În literatură este cunoscută doar obținerea 2-clor-4-(p-nitrofenil)-5-nitro-tiazolului prin nitrare directă [9].

După cum era de așteptat, în timp ce prezența grupărilor aminice sau hidroxilice în poziția 2 a nucleului facilitează substituția electrofilă în pozițiile 4 și 5, determinând astfel obținerea cu randamente bune a nitro-derivaților corespunzători, prezența halogenului în aceeași poziție dezactivează puternic nucleul, îngreunând substituția electrofilă în pozițiile 4 și 5.

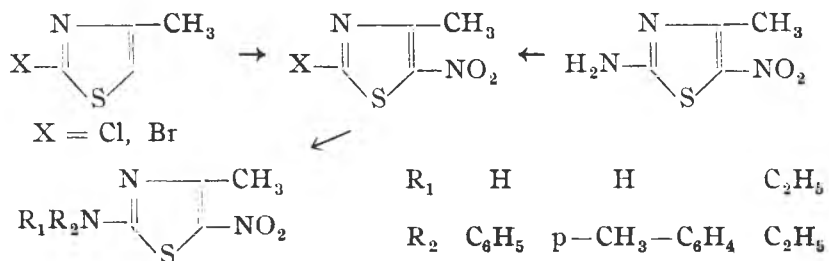
Având în vedere activitatea fiziologică a numeroșilor 5-nitrotiazoli [10] și ținând cont de reactivitatea mărită a halogenului din 2-halogen-5-nitro-tiazoli [11,12] am încercat obținerea pe diverse căi a 2-halogen-4-metil-5-nitro-tiazolilor.

Efectuând nitrarea 2-clor- și 2-brom-4-metil-tiazolului în diverse variante am reușit să găsim condițiile în care nitrarea are loc și să obținem 2-clor-4-metil-5-nitro-tiazolul (I) și 2-brom-4-metil-5-nitro-tiazolul (II), amintiți în literatură ca intermediari posibili în sinteza unor 5-nitro-tiazoli, fără a fi însă caracterizați sau a se indica modul de obținere al lor [13, 14]. Cei doi 2-halogen-4-metil-5-nitro-tiazoli astfel obținuți, dovedesc faptul că în condiții energice poate avea loc nitrarea 2-halogen-tiazolilor cu tot efectul dezactivant al halogenului din poziția 2. Influența acestuia nu poate fi însă neglijată, ea manifestându-se în condițiile energice de lucru și în randamentul scăzut al reacției (15—20%).

Avînd în vedere randamentul scăzut cu care are loc nitrarea 2-halogen-4-metil-tiazolilor, am încercat obținerea nitroderivaților I și II în alt mod. Pornind de la 2-amino-4-metil-5-nitro-tiazol, prin diazotare și descompunerea sării de diazoniu în prezența halogenurilor alcaline respective [7,8] am obținut I și II cu randament mai mare decît prin nitrare, și anume de 27% și 45% respectiv. Atît I cît și II sînt substanțe puternic iritante pentru ochi și piele. Ele trebuie preluate imediat după obținere căci prin ședere se închid la culoare, dovadă a descompunerii treptate ce are loc.

Instabilitatea lor este consecința mării lor reactivități, care la rîndul său se datorește labilizării halogenului din poziția 2 de către gruparea nitro- din poziția 5 a nucleului tiazolic. Dovada celor afirmate mai sus o avem în ușurința cu care cei doi 2-halogen-4-metil-5-nitro-tiazoli reacționează cu diverse amine primare sau secundare, la rece, prin simplă amestecare a soluțiilor alcoolice a celor două componente, reacția fiind exotermă.

Astfel s-au obținut o serie de 2-amino-4-metil-5-nitro-tiazoli, dintre care 2-fenilamino-4-metil-5-nitro-tiazolul (III) și 2-(p-tolilamino)-4-metil-5-nitro-tiazolul (IV) necunoscuți în literatură, iar 2-dietilamino-4-metil-5-nitro-tiazolul cunoscut, dar obținut pe altă cale [15].



Partea experimentală.

2-Clor-4-metil-5-nitro-tiazolul (I). 1 g 2-clor-4-metil-tiazol se solvă în 5 ml acid sulfuric conc. la $-5^\circ-0^\circ$. Se adaugă apoi prin agitare un amestec de 1 ml acid sulfuric conc. și 0,35 ml acid azotic fumans. Amestecul de reacție se lasă să stea 3 săptămîni la temperatura camerei. După turnarea amestecului pe gheață se formează un precipitat galben care se topește apoi, formînd un lichid galben care distilă la $106^\circ/12$ mm. Randament: 0,269 g (20,10%). $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (178,61) Calculat N 15,68; Găsit N 15,42.

2-Clor-4-metil-5-nitro-tiazolul (I). 9,6 g 2-amino-4-metil-5-nitro-tiazol se solvă în 75 ml acid sulfuric 50%. Se adaugă 37 g sulfat de cupru, 18 g clorură de sodiu și 90 ml apă. Amestecul se răcește la 0° și se adaugă 4,5 g azotit de sodiu în 5 ml apă, agitînd continuu și menținînd temperatura sub 0° . După ce se lasă să stea 10 minute la temperatura camerei, se antrenează cu vapori de apă și se extrage cu eter I format. Randament: 3 g (27%). P.f. $106^\circ/12$ mm.

2-Bromderivatul s-a obținut în mod similar avînd caracteristicile arătate în tabelul 1.

2-Fenilamino-4-metil-5-nitro-tiazolul (III). 0,15 g I se solvă în 1 ml alcool etilic și i se adaugă, agitînd cu o baghetă, 0,07 g anilină în 1 ml alcool etilic. Are loc o reacție energetică, iar soluția se colorează intens în galben-brun. La concentrarea soluției se depun cristale de culoare galbenă de III. După recristalizare din alcool metilic p.t. 180° . Randament: 0,19 g (96,40%).

$C_{10}H_9N_3O_2S$ (235,26). Calculat N 17,86; Găsit N 17,94.

2-(*p*-Tolilamino)-4-metil-5-nitro-tiazolul (IV). 0,15 g I se solvă în 1 ml alcool etilic și i se adaugă 0,09 g *p*-toluidină în 1 ml alcool etilic. Soluția se colorează în galben închis și apar cristale ce după evaporarea solventului sînt recristalizate din alcool metilic și se topesc la 196°. Randament: 0,205 g (97,61%).

$C_{11}H_{12}N_3O_2S$ (250,29). Calculat N 16,79; Găsit N 16,53.

Tabel 1

2-X-4-metil-5-nitro-tiazoli

X	Metoda de obținere	Culoarea	P.t. sau P.f.	Randament	% N	
					Calculat	Găsit
Cl	nitrare	gălbui	106°/12 mm	20,10	15,68	15,42
Br	nitrare	gălbui	36°	15,17	12,56	12,40
Cl	diazotare	gălbui	106°/12 mm	27,10	—	—
Br	diazotare	gălbui	36°	45,00	—	—

(Primit: 25 ianuarie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. R. A. Parent, J. Org. Chem., **27**, 2282 (1962).
2. H. R. Chantereau, Fr., M 716 (1961).
3. Merch et Co., Inc., Brit., 938 080 (1963).
4. Y. Yamamoto, A. Omori, H. Nakamura și K. Yakkadaidaku, Kenky Nempo, **6/7**, 77 (1961/2).
5. Wm. R. Sherman și D. E. Dickson, J. Org. Chem., **27**, 1351 (1962).
6. M. Yokoyama și S. Toyoshima, Japan, 25 388 (1963).
7. K. Ganapathi și A. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., **22A**, 343 (1945).
8. H. v. Babo și B. Prijs, Helv. Chim. Acta, **33**, 306 (1950).
9. G. Vernin și J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France, **1963** (11), 2498.
10. M. Gavrilescu, Farmacia (București), **7**, 521 (1959).
11. Pat. Span., 277 155 (1962).
12. R. Franquesa Graner, Rev. Real. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. Madrid, **56**, 623 (1962).
13. S. Herrling și H. Mueckter, Ger., 1 167 841 (1964).
14. Y. Migazaki, S. Kano, A. Kaji și T. Noguchi, Japan, 20 134 (1963).
15. E. Ochiai, J. Pharm. Soc. Japon., **62**, 31 (1942).

К ИЗУЧЕНИЮ ТИАЗОЛОВ (XV)

Получение 2-галоген-4-метил-5-нитро-тиазолов и изучение их реактивности

(Резюме)

Для получения различных тиазоловых соединений, которые содержали бы группировку нитро в положении 5, авторы синтезировали двумя путями 2-хлор и 2-бром-4-метил-5-нитро-тиазолы.

Исследовали также реактивность галогена, связанного в положении 2, этих тиазоловых производных путем соединения их с различными аминами, получая, таким образом, 2-фениламино-4-метил-5-нитро-тиазол и 2-(*p*-толиламино)-4-метил-5-нитро-тиазол ещё не описанные в литературе.

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THIAZOLES (XV)

The Acquirement of 2-Halogen-4-Methyl-5-Nitro-thiazoles and the Study of their Reactivity

(S u m m a r y)

In order to obtain different thiazolic compounds with the nitro grouping in position 5, 2-chlore- and 2-bromine-4-methyl-5-nitro-thiazoles were synthesized, in two ways.

The reactivity of the halogen introduced in position 2 of these thiazolic compounds was also studied by their coupling with various amines, obtaining thus 2-phenylamino-4-methyl-5-nitro-thiazole and 2-(p-tolylamino)-4-methyl-5-nitro-thiazole, unknown in literature,

CONEXIUNEA ECHILIBRELOR ÎN CAZUL REACȚIILOR
DE ADIȚIE ÎNTRE REACTANȚI NEPARTICIPANȚI
ȘI REACTANȚI PARTICIPANȚI LA ALTE ECHILIBRE.
APLICAȚII ÎN CHIMIA ANALITICĂ

de
IOAN AL. CRIȘAN

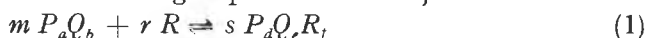
Într-o notă anterioară s-a discutat cazul reacțiilor de adiție între reactanți neparticipanți la alte echilibre, s-au dedus ecuațiile generale ale acestor reacții și s-au dat formulele generale pentru câteva cazuri care apar în chimia analitică a complexonilor [1].

În nota prezentă se discută un alt caz general al reacțiilor de adiție și anume acel al reacțiilor de adiție între reactanți participanți și reactanți neparticipanți la alte echilibre.

În funcție de numărul reactanților și al produșilor de reacție, se pot considera următoarele tipuri generale, fundamentale, de reacții de adiție din această categorie :

A. Reacții de adiție între doi reactanți.

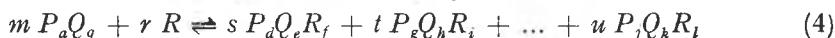
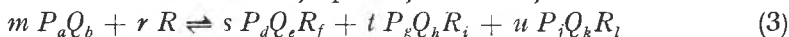
1. Reacții în care rezultă un singur produs de reacție :



2. Reacții cu doi produși de reacție :

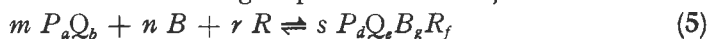


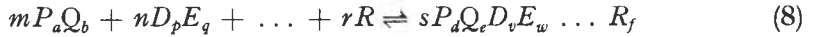
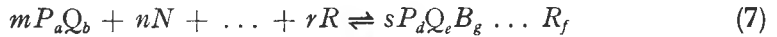
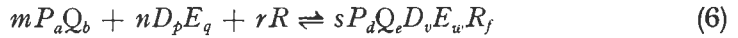
3. Reacții cu trei sau mai mulți produși de reacție :



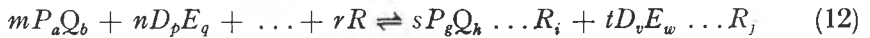
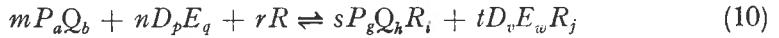
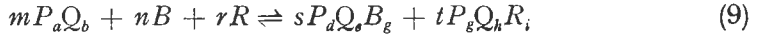
B. Reacții de adiție între trei sau mai mulți reactanți.

1. Reacții în care rezultă un singur produs de reacție :

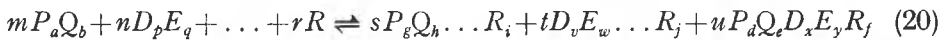
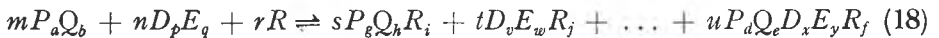
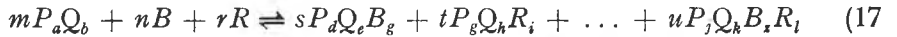
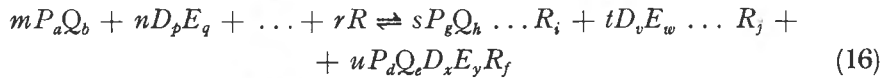
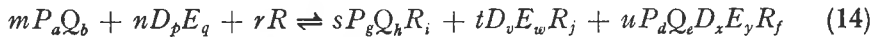
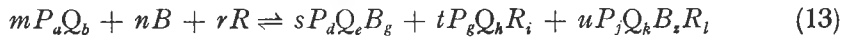




2. Reacții cu doi produși de reacție :



3. Reacții cu trei sau mai mulți produși de reacție :



Constantele globale (clasice) de echilibru ale reacțiilor (1)–(20) (notate $K_1, K_2, K_3, \dots, K_{20}$) sînt :

$$K_1 = \frac{K_{P_dQ_eR_f}^s}{K_{P_aQ_b}^m} \quad (21) \quad K_2 = \frac{K_{P_dQ_eR_f}^s \cdot K_{P_gQ_hR_i}^t}{K_{P_aQ_b}^m} \quad (22)$$

$$K_3 = \frac{K_{P_dQ_eR_f}^s \cdot K_{P_gQ_hR_i}^t \cdot K_{P_jQ_kR_l}^u}{K_{P_aQ_b}^m} \quad (23)$$

$$K_4 = \frac{K_{P_dQ_eR_f}^s \cdot K_{P_gQ_hR_i}^t \cdot \dots \cdot K_{P_jQ_kR_l}^u}{K_{P_aQ_b}^m} \quad (24)$$

$$K_5 = \frac{K_{P_dQ_eB_gR_f}^s}{K_{P_aQ_b}^m} \quad (25) \quad K_6 = \frac{K_{P_dQ_eD_vE_wR_f}^s}{K_{P_aQ_b}^m \cdot K_{D_pE_q}^n} \quad (26)$$

$$K_7 = \frac{K_{P_d Q_e B_g \dots R_f}^s}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (27)$$

$$K_8 = \frac{K_{P_d Q_e D_v E_w \dots R_f}^s}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \dots} \quad (28)$$

$$K_9 = \frac{K_{P_d Q_e B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h R_i}^t}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (29)$$

$$K_{10} = \frac{K_{P_d Q_h R_i}^s \cdot K_{D_v E_w R_j}^t}{K_{P_a Q_q}^m \cdot K_{D_p E_q}^n} \quad (30)$$

$$K_{11} = \frac{K_{P_d Q_e \dots B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h \dots R_j}^t}{K_{P_a Q_b}^m \dots} \quad (31)$$

$$K_{12} = \frac{K_{P_g Q_h \dots R_i}^s \cdot K_{D_v E_w \dots R_j}^t}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \dots} \quad (32)$$

$$K_{13} = \frac{K_{P_d Q_e B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h R_i}^t \cdot K_{P_j Q_k B_z R_l}^u}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (33)$$

$$K_{14} = \frac{K_{P_g Q_h R_i}^s \cdot K_{D_v E_w R_j}^t \cdot K_{P_d Q_e D_x E_y R_f}^u}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n} \quad (34)$$

$$K_{15} = \frac{K_{P_d Q_e \dots B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h \dots R_i}^t \cdot K_{P_j Q_k B_z R_l}^u}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (35)$$

$$K_{16} = \frac{K_{P_g Q_h \dots R_i}^s \cdot K_{D_v E_w \dots R_j}^t \cdot K_{P_d Q_e D_x E_y R_f}^u}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \dots} \quad (36)$$

$$K_{17} = \frac{K_{P_d Q_e B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h R_i}^t \cdot K_{P_j Q_k B_z R_l}^u}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (37)$$

$$K_{18} = \frac{K_{P_g Q_h R_i}^s \cdot K_{D_v E_w R_j}^t \dots \cdot K_{P_d Q_e D_x E_y R_f}^u}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n} \quad (38)$$

$$K_{19} = \frac{K_{P_d Q_e \dots B_g}^s \cdot K_{P_g Q_h \dots R_i}^t \dots \cdot K_{P_j Q_k B_z R_l}^u}{K_{P_a Q_b}^m} \quad (39)$$

$$K_{20} = \frac{K_{P_g Q_h \dots R_i}^s \cdot K_{D_v E_w \dots R_j}^t \dots \cdot K_{P_d Q_e D_x E_y R_f}^u}{K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \dots} \quad (40)$$

În membrul drept al egalităților (21)–(40) se află constantele globale (clasice) de formare ale participanților la reacții din componenții lor individuali [1–2].

Pentru cazul în care în soluție există cantități stoechiometrice de reactanți, se pot exprima toate concentrațiile partenerilor reacțiilor în funcție de concentrația c_0 a unui anumit reactant (de ex. P_aQ_b), cu ajutorul *gradului de transformare* β al reactantului respectiv, definit în modul următor:

$$\beta = \frac{\text{număr de moli de reactant } P_aQ_b \text{ transformat în reacție}}{\text{număr total de moli de reactant } P_aQ_b \text{ inițial}} \quad (41)$$

așa cum s-a procedat și în alte cazuri [3]. Înlocuind apoi concentrațiile partenerilor reacțiilor, exprimate în funcție de c_0 și de gradul de transformare, în egalitățile ce se obțin prin scrierea legii acțiunii maselor în mod obișnuit, adică prin exprimarea constantei de echilibru în funcție de concentrațiile partenerilor la echilibru, rezultă:

$$K_1 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-r} \cdot \beta^s}{m^{s-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+r}} \quad (42) \quad K_2 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+r}} \quad (43)$$

$$K_3 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+r}} \quad (44)$$

$$K_4 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-r} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+r}} \quad (45)$$

$$K_5 = K_6 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-r} \cdot \beta^s}{m^{s-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (46)$$

$$K_7 = K_8 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-\dots-r} \cdot \beta^s}{m^{s-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (47)$$

$$K_9 = K_{10} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (48)$$

$$K_{11} = K_{12} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (49)$$

$$K_{13} = K_{14} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (50)$$

$$K_{15} = K_{16} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (51)$$

$$K_{17} = K_{18} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-r} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (52)$$

$$K_{19} = K_{20} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (53)$$

Se observă și în acest caz că expresia constantei globale (clasice) de echilibru are aceeași formă pentru reacțiile de același tip structural (în funcție de numărul reactanților și produșilor de reacție și în funcție de tipul reactanților pentru egalitățile 21–40), la fel ca în cazul reacțiilor de adiție între reactanți neparticipanți la alte echilibre [1].

Dacă se notează cu $A_1, A_2, A_3, \dots, A_{20}$ toți factorii constanți din membrul drept al egalităților (42)–(53), de exemplu :

$$A_2 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-r}}{m^{s+t-r} \cdot r^r} \quad (54)$$

și se ridică termenii $(1-\beta)$ la puterile respective, după ordonarea termenilor se pot obține ecuațiile generale ale gradului de transformare. De exemplu pentru reacțiile (2), (4), (8) și (20), rezultă :

$$A_2 \cdot \beta^{s+t} - (-1)^{m+r} \cdot C_{m+r}^{m+r} \cdot K_2 \cdot \beta^{m+r} + \dots + C_{m+r}^3 \cdot K_2 \cdot \beta^3 - C_{m+r}^2 \cdot K_2 \cdot \beta^2 + C_{m+r}^1 \cdot K_2 \cdot \beta - K_2 = 0 \quad (55)$$

$$A_4 \cdot \beta^{s+t+\dots+u} - (-1)^{m+r} \cdot C_{m+r}^{m+r} \cdot K_4 \cdot \beta^{m+r} + \dots + C_{m+r}^3 \cdot K_4 \cdot \beta^3 - C_{m+r}^2 \cdot K_4 \cdot \beta^2 + C_{m+r}^1 \cdot K_4 \cdot \beta - K_4 = 0 \quad (56)$$

$$A_8 \cdot \beta^s - (-1)^{m+n+\dots+r} \cdot C_{m+n+\dots+r}^{m+n+\dots+r} \cdot K_8 \cdot \beta^{m+n+\dots+r} + \dots + C_{m+n+\dots+r}^3 \cdot K_8 \cdot \beta^3 - C_{m+n+\dots+r}^2 \cdot K_8 \cdot \beta^2 - C_{m+n+\dots+r}^1 \cdot K_8 \cdot \beta - K_8 = 0 \quad (57)$$

$$A_{20} \cdot \beta^{s+t+\dots+u} - (-1)^{m+n+\dots+r} \cdot C_{m+n+\dots+r}^{m+n+\dots+r} \cdot K_{20} \cdot \beta^{m+n+\dots+r} + \dots + C_{m+n+\dots+r}^3 \cdot K_{20} \cdot \beta^3 - C_{m+n+\dots+r}^2 \cdot K_{20} \cdot \beta^2 + C_{m+n+\dots+r}^1 \cdot K_{20} \cdot \beta - K_{20} = 0 \quad (58)$$

Evident că și pentru celelalte reacții se pot scrie ecuații similare.

În practica analitică de multe ori este util a se cunoaște concentrația de echilibru a unui anumit reactant (de ex. a reactantului R), în funcție de stadiul unei titrări sau de gradul de transformare al unei substanțe oarecare (de ex. al substanței P_{aQ_b}). Concentrația de echilibru a unui reactant oarecare (în cazurile de mai jos a reactantului R) se poate obține cu ușurință, dacă în expresia legii acțiunii maselor scrisă pentru reacțiile (1)–(20) se înlocuiesc toate concentrațiile de echilibru prin valorile lor

explicitate în funcție de c_0 și de gradul de transformare, cu excepția concentrației de echilibru a reactantului respectiv (aici R). În acest fel se pot obține următoarele egalități:

$$K_1 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m} \cdot \beta^s}{m^s \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]} \quad (59) \quad K_2 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t} \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]^r} \quad (60)$$

$$K_3 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u} \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]^r} \quad (61)$$

$$K_4 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u} \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]^r} \quad (62)$$

$$K_5 = K_6 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n} \cdot \beta^s}{m^{s-n} \cdot n^n \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot [R]^r} \quad (63)$$

$$K_7 = K_8 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-\dots} \cdot \beta^s}{m^{s-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot [R]^r} \quad (64)$$

$$K_9 = K_{10} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n} \cdot n^n \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot [R]^r} \quad (65)$$

$$K_{11} = K_{12} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot [R]^r} \quad (66)$$

$$K_{13} = K_{14} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n} \cdot n^n \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot [R]^r} \quad (67)$$

$$K_{15} = K_{16} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot [R]^r} \quad (68)$$

$$K_{17} = K_{18} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n} \cdot n^n \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot [R]^r} \quad (69)$$

$$K_{19} = K_{20} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot [R]^r} \quad (70)$$

Dacă se exprimă concentrația de echilibru a reactantului R din (59)–(70) și se înlocuiesc constantele globale de reacție $K_1 - K_{20}$ cu valorile lor corespunzătoare din (21)–(40), se pot obține formulele generale pentru calculul concentrației reactantului R la echilibrul reacțiilor (1)–(20), în

funcție de condițiile concrete de lucru. De exemplu, pentru cazul reacțiilor (2), (4), (8) și (20), rezultă :

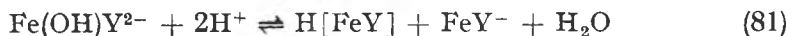
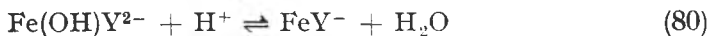
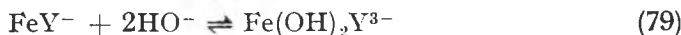
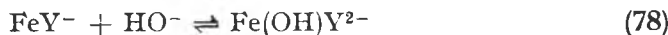
$$[R]_2 = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m} \cdot \beta^{s+t} \cdot K_{P_a Q_b}^m}{m^{s+t} \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{P_d Q_e R_f}^s \cdot K_{P_g Q_h R_i}^t}} \quad (71)$$

$$[R]_4 = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m} \cdot \beta^{s+t+\dots+u} \cdot K_{P_a Q_b}^m}{m^{s+t+\dots+u} \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{P_d Q_e R_f}^s \cdot K_{P_g Q_h R_i}^t \cdot \dots \cdot K_{P_j Q_k R_l}^u}} \quad (72)$$

$$[R]_8 = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-\dots} \cdot \beta^s \cdot K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \cdot \dots}{m^{s-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot K_{P_d Q_e D_v E_w \dots R_j}^s}} \quad (73)$$

$$20 = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t+\dots+u} \cdot K_{P_a Q_b}^m \cdot K_{D_p E_q}^n \cdot \dots}{m^{s+t+\dots+u-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots} \cdot K_{P_d Q_e \dots R_i}^s \cdot K_{D_v E_w \dots R_j}^t \cdot \dots \cdot K_{P_d Q_e D_x E_y R}^u}} \quad (74)$$

Reacții de tipul reacțiilor (1)–(20) sînt de exemplu și următoarele :



(aici Y⁴⁻ este anionul acidului etilendiamintetraacetic).

În tabelele 1 și 2 se dau rezultatele calculelor efectuate cu ajutorul formulei (71) pentru reacțiile (75)–(79), pe baza cărora se pot trage concluzii în ce privește alegerea condițiilor de lucru în cazul unor metode noi sau vechi de analiză complexonometrică [2].

Tabel 1

β	[H ⁺] la formarea		
	H[FeY]	H[AlY]	H[CrY]
10 ⁻²	10 ^{-0,71}	10 ^{0,70}	10 ^{-0,95}
10 ⁻³	10 ^{-1,71}	10 ^{-0,30}	10 ^{-1,05}
0,99	10 ^{3,29}	10 ^{4,70}	10 ^{3,95}
0,999	10 ^{4,29}	10 ^{5,70}	10 ^{4,95}

Tabel 2

β	$\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$		$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Y}^{3-}$	
	$[\text{H}^+]$	pH	$[\text{H}^+]$	pH
10^{-2}	$10^{-5,55}$	5,55	$10^{-7,51}$	7,51
10^{-3}	$10^{-4,55}$	4,55	$10^{-7,01}$	7,01
0,99	$10^{-9,55}$	9,55	$10^{-9,51}$	9,51
0,999	$10^{-10,55}$	10,55	$10^{-10,01}$	10,01

Pentru calcule s-au folosit următoarele constante. $K_{\text{HFeY}}^{\text{H}} = 10^{1,29}$ [4], $K_{\text{HAlY}}^{\text{H}} = 10^{2,70}$ [5], $K_{\text{HCrY}}^{\text{H}} = 10^{1,95}$ [6], $K_{\text{FeY}^-}^{\text{Fe}} = 10^{25,1}$ [6], $K_{\text{AlY}^-}^{\text{Al}} = 10^{16,13}$ [7] și $K_{\text{CrY}^-}^{\text{Cr}} = 10^{23}$ [8].

(Primit: 6 decembrie 1965)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Crișan, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **10** fasc. 2, 127 (1965).
2. I. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului, aluminiului și cromului*, disertație, Cluj, 1964.
3. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem **10**, fasc. 1., 105—111 (1965).
4. M. Beck, S. Görög, Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., **12**, 265 (1959); Chem. Zentr., **1960**, 17376.
5. G. S. Savlenko, J. V. Tananaev, Zhur. neorg. Khim., **5**, 2593 (1960).
6. G. Schwarzenbach, J. Heller, Helv. Chim. Acta, **34**, 576 (1951).
7. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
8. J. T. Baker Chemical Co. *The EDTA Titration: Nature & Methods of End Point Detection*, Phillipsburg, New Jersey (USA), November 1957, pag. 30.

СООТНОШЕНИЯ РАВНОВЕСИЙ ПРИ РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕЖДУ РЕАГЕНТАМИ, УЧАСТВУЮЩИМИ И НЕ УЧАСТВУЮЩИМИ В ДРУГИХ РАВНОВЕСИЯХ. ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Резюме)

Автор обсуждает общий случай реакций присоединения между реагентами, участвующими и не участвующими в других равновесиях, классифицируя эти реакции в зависимости от их структуры (число реагентов и продуктов реакций).

Были установлены основные выражения общих констант равновесия обсуждаемых реакций, уравнения степени превращения и были даны конкретные формулы для вычисления концентрации реагента в случае равновесия этих реакций. Полученные формулы были применены для вычисления концентрации водородных ионов при равновесии реакций образования металлокомплексных кислот и металлических гидроксикомплексонов. Приводятся примеры реакций, которые возникают

во время комплексометрических титрований и для которых можно использовать выведенные формулы. Все эти формулы могут быть использованы для нахождения конкретных условий работы, в которых нужно произвести различные комплексометрические титрования, их же можно применять и в других областях аналитической химии и в химии вообще.

LA CONNEXION DES ÉQUILIBRES DANS LE CAS DES RÉACTIONS D'ADDITION
ENTRE RÉACTIFS NON-PARTICIPANTS ET PARTICIPANTS À D'AUTRES
ÉQUILIBRES. APPLICATIONS EN CHIMIE ANALYTIQUE

(R é s u m é)

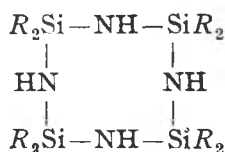
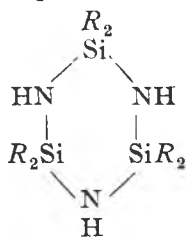
L'auteur examine le cas général de ces réactions d'addition et les classifie en fonction de leur structure (nombre des réactifs en présence et des produits de leur réaction).

Il a établi les expressions générales des constantes globales, d'équilibre des réactions discutées et les équations du degré de transformation, et il a donné les formules concrètes pour le calcul de la concentration d'un réactif en réaction hors de l'équilibre de ces réactions. Les formules obtenues ont été appliquées au calcul de la concentration des ions d'hydrogène lors de l'équilibre des réactions de formation des acides métallocomplexoniques et des hydroxycomplexonates métalliques. On donne aussi des exemples de réactions apparaissant au cours des titrages complexométriques, pour lesquelles on peut employer les formules déduites. Toutes ces formules peuvent servir à la recherche des conditions concrètes de travail dans lesquelles il faut effectuer les différents titrages complexométriques; mais on peut les appliquer aussi à d'autres domaines de la chimie analytique et de la chimie en général.

DESPRE SINTEZA ORGANOCICLOSILAZANILOR ȘI A UNOR COMPUȘI ÎNRUDIȚI

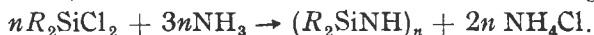
de
IONEL HAIDUC

Organociclosilazanii sînt combinații cu structură ciclică, trimeri sau tetrameri de tipul următor:

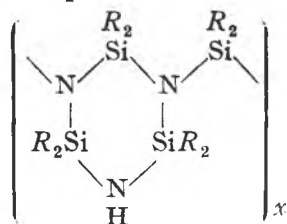
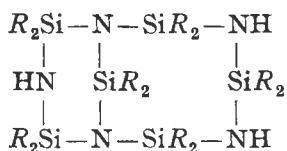


unde R poate fi o grupare alchil, aril, alcoxi, etc. [1, 2].

În mod obișnuit compușii de acest tip se obțin prin reacția de amonoliză a organodiclorsilanilor, în amoniac lichid sau într-un solvent organic inert [3]:



Trebuie să precizăm că în afară de compușii monociclici menționați, la amonoliza dimetildiclorsilanului, de exemplu, se mai formează și un compus biciclic $(CH_3)_2Si_6N_5H_3$, alături de o cantitate variabilă (în funcție de condițiile de reacție) de polimer cu structură probabil cicloliniară [4]:



Întrucît derivații organociclosilazani, în special cei monociclici, prezintă un interes deosebit ca monomeri pentru sinteza unor polimeri cu interesante perspective [5], sau ca intermediari în numeroase sinteze de derivați silicoorganici*, prepararea lor în condiții optime și cu randament maxim nu este lipsită de interes, mai ales că substanțele de plecare, de exemplu dimetildiclorosilanul $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, sînt reactivi cu preț relativ ridicat.

În general, la sinteza derivaților organociclosilazani se întîmpină două dificultăți, care duc la micșorarea randamentului și îngreunează separarea produșilor doriți:

1. Precipitatul de clorură de amoniu format în cursul reacției realizate într-un solvent organic (de obicei se recomandă benzenul [3, 6]) este foarte fin divizat, și împreună cu solventul formează un terci care se filtrează foarte greu, din care cauză separarea soluției de organociclosilazani este dificilă, mai ales cînd se lucrează cu cantități mai mari.

2. Precipitatul de clorură de amoniu reține prin adsorbție cantități relativ însemnate de organociclosilazani, ceea ce face necesară folosirea unui volum mare de solvent pentru spălarea precipitatului și extragerea organociclosilazanilor din precipitat. Aceasta face incomodă distilarea ulterioară a solventului, pentru obținerea organociclosilazanilor puri, iar randamentul rămîne totuși sub 80%.

O încercare de a înlătura aceste neajunsuri a fost făcută prin înlocuirea filtrării clorurii de amoniu cu dizolvare într-o soluție apoasă alcalină [7]. Potrivit acestui procedeu, după reacția de amonoliză în benzen, clorura de amoniu rezultată se dizolvă în soluția alcalină iar stratul benzenic se separă, se usucă și prin distilare se obțin organociclosilazanii, cu un randament de 90–95%.

Totuși, trebuie avut în vedere că organociclosilazanii reacționează relativ ușor cu apa, cu ruperea legăturilor Si—N și desfacerea ciclului. De aceea, dacă metoda este aplicabilă în cazul metilciclosilazanilor, stabili hidrolitic, ea nu poate fi folosită pentru alți derivați, în special pentru ciclosilazani asimetric substituiți, alcoxiderivați ciclosilazani sau ciclosilazani cu legături Si—H, care au o tendință de hidroliză pronunțată.

În cursul unor sinteze repetate de organociclosilazani, în special dimetilciclosilazani, am reușit să găsim un procedeu convenabil de desfășurare a reacției de amonoliză, care înlătură deficiențele amintite și este aplicabil la orice tip de organociclosilazani, de asemenea la sinteza organociclosilazoxanilor [8] și a aminoderivaților siliciului $R_n\text{Si}(\text{NHR}')_{4-n}$, care nu suportă contactul cu apa, fără să se descompună.

Procedeu nostru se bazează pe următoarele modificări:

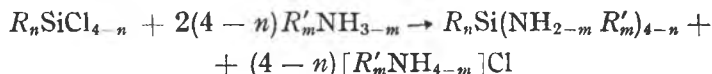
1. Amonoliza se realizează în amoniac lichid, iar organoclorosilanul, dizolvat în toluen, se adaugă în picături, sub agitare și răcire continuă. După terminarea reacției se lasă amestecul să ia treptat temperatura camerei, cînd amoniacul lichid în exces se evaporă iar clorura de amoniu se

* Derivații metilici ciclosilazani au devenit recent produse comerciale.

depune sub formă de granule, care permit o filtrare extrem de ușoară a soluției de organociclosilazani.

2. Pentru extragerea completă a organociclosilazanilor adsorbiți pe clorura de amoniu, se utilizează extracția cu toluen, într-un montaj de tip Soxhlet, modificat. În acest scop am găsit comodă folosirea unui aparat Soxhlet, modificat ca în fig. 1, care permite filtrarea și extracția, fără ca pentru aceasta din urmă să fie necesară o cantitate de solvent suplimentară celei utilizate în reacția de amonoliză.

Detaliile se dau la partea experimentală, unde se descrie procedeul recomandat, pe exemplul amonolizei dimetildiclorosilanului $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Procedând în modul descris, randamentul în organociclosilazani, după distilarea solventului, este de 95–97%. Metoda are avantajul de a fi realizată în condiții complet anhidre și deci este aplicabilă la orice tip de organoaminosilani sau organosilazani, rezultați din reacția dintre un organoclorosilan și o amină sau amoniac, cu formarea simultană a unui precipitat de clorhidrat al aminei sau clorură de amoniu:



$R' = \text{H}$, alchil, aril.

Metoda recomandată a fost folosită cu succes de autor la amonoliza dimetildiclorosilanului, α , ω -dicloropolidimetilsiloxanilor [8] și a unor organoclorosilani trifuncționali [9].

Partea experimentală.

Amonoliza dimetildiclorosilanului. Într-un balon cu trei gâturi de 1 l, prevăzut cu agitator etauș (KPG sau cu închizător de mercur), tub de introducere a gazului și tub de închidere, umplut cu rotule de KOH, sub răcire cu zăpadă carbonică și acetonă, se condensează circa 350–400 ml amoniac dintr-o bombă de amoniac comprimat, după prealabila uscare a gazului prin trecere peste hidroxid de potasiu. Tubul de introducere a gazului se înlocuiește apoi cu o pîlnie de picurare, care conține 129 g (1 mol) de dimetildiclorosilan, dizolvat în 300 ml toluen. Se pornește agitatorul, și în balonul răcit în continuare cu același amestec răcitor, se adaugă în picături soluția toluenică de dimetildiclorosilan, cu asemenea viteză încît reacția să nu fie prea violentă. Se observă uneori apariția unui precipitat alb de clorură de amoniu, care însă se dizolvă în amoniacul lichid. După adăugarea întregii cantități de reactant, se continuă agitarea circa 30 minute – 1 oră, apoi se oprește motorul și se îndepărtează amestecul răcitor. Se observă separarea a două straturi, amoniacal și toluenic. Se lasă vasul de reacție să ia treptat temperatura camerei, cel mai bine peste noapte. O dată cu aceasta are loc evaporarea excesului de amoniac și depunerea unui precipitat granular de clorură de amoniu.

Precipitatul și soluția se trec pe filtrul din fig. 1 și, cu robinetul R închis, la trompă, se filtrează soluția toluenică într-un balon cu fund rotund, cu două gâturi. În acest timp pîlnia de filtrare este închisă cu un tub de clorură de calciu anhidră. După filtrare, acest tub se înlocuiește cu un refrigerent ascendent, de asemenea închis cu tub de clorură de calciu, se deschide robinetul R și se face o extracție obișnuită, ca într-un aparat Soxhlet. După 1 oră se încetează încălzirea, și după răcire se închide robinetul R, apoi se trage la trompă solventul rămas în precipitat.

Se distilă toluenul din soluție, rămînînd în blaz amestecul brut de organociclosilazani, din care se separă compușii individuali (trimer, tetramer) prin distilare fracționată.

(Primit: 7 martie 1966)



BIBLIOGRAFIE

1. K. A. Andrianov, I. Haiduc și L. M. Khananashvili, *Uspekhi Khim.* **32**, 539 (1963); *Russ. Chem. Revs.*, (Engl. Transl.) **32**, 243 (1963).
2. I. Haiduc, *Introduceere în chimia ciclurilor anorganice*, Edit. Academiei R.P.R., București, 1960; *Wstęp do chemii pierścieniowych związków nieorganicznych*, PWN, Warszawa, 1964.
3. S. D. Brewer și C. P. Haber., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3888 (1948).
4. K. A. Andrianov, I. Haiduc și L. M. Khananashvili, *Zhur. Obshch. Khim.*, **34**, 912 (1964).
5. K. A. Andrianov, *Metalorganic Polymers*, Interscience Publishers, New York, London, 1965.
6. R. C. Osthoff și S. W. Kantor, *Inorganic Syntheses*, **5**, 55 (1957).
7. D. Ya. Zhinkin, E. A. Semenova și N. V. Markova, *Plasticheskie Massy*, **1962**, Nr. 8, 18; *Patent USSR 140430* (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 10190 (1962).
8. a) K. A. Andrianov, I. Haiduc și L. M. Khananashvili, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1963, 1701; *Zhur. Obshch. Khim.*, **33**, 2790 (1963).
b) I. Haiduc, *International Symposium on Organosilicon Chemistry Scientific Paers*, Prague, **1965**, p. 301.
9. I. Haiduc și L. Vancea, rezultate nepublicate.

О СИНТЕЗЕ ОРГАНОЦИКЛОСИЛАЗАНОВ И НЕКОТОРЫХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Резюме)

Во избежание неудобств, вызванных образованием очень мелкого, трудно фильтруемого осадка хлористого аммония, и для предупреждения потерей органоциклосилазанов из-за адсорбции на упомянутом осадке при аммонолизе органохлорсиланов рекомендуется методика, основанная на следующих изменениях: а) аммонолиз проводится в жидком аммиаке, к которому прибавляется постепенно органоциклосилан, растворенный в толуоле; б) гранулированный осадок хлористого аммония, полученный после испарения избыточного аммиака, подвергается экстракции в приборе типа Сокслета, измененном таким образом, чтобы позволить произвести как фильтрование, так и экстракцию (рис. 1). Выход органоциклосилазанов, после экстракции и отгонки растворителя, приблизительно 95—97%. Метод применим при аммонолизе или аминолизе как органохлорсиланов, так и органохлорсилоксанов.

ON THE SYNTHESIS OF ORGANOCYCLOSILAZANES AND RELATED COMPOUNDS

(Summary)

To avoid the trouble caused by the formation of a very finely divided, difficultly filtrable precipitate of ammonium chloride, and to avoid the loss of organocyclosilazanes due to the adsorption on this precipitate, for the ammonolysis of organochlorosilanes we suggest a procedure based on the following modifications: a) the ammonolysis is carried out in liquid ammonia, to which the organodichlorosilane, dissolved in toluene, is added stepwise: b) the granular precipitate of ammonium chloride, resulted after evaporating the excess of ammonia, is extracted in a Soxhlet type apparatus, modified in such a way as to permit both filtration and extraction (fig. 1). After extraction and stripping out the solvent, the yield of organocyclosilazanes is of about 95—97%. The method is applicable to the ammonolysis or aminolysis of either organochlorosilanes or organochlorosiloxanes.

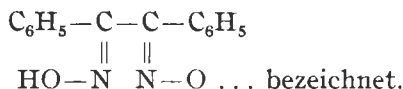
ÜBER DIE α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXI)*

Neue Kobalt-Chelate mit α -Benzylidioxim

von

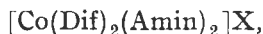
Acad. RALUCA RIPAN, ILONA SOOS und CSABA VÁRHELYI

Die ersten Kobalt-(III)-Komplexverbindungen mit α -Benzylidioxim wurden von L. C a m b i und L. M a l a t e s t a beschrieben [1]. Sie haben eine monobasische Komplexsäure: $\text{H}[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{Br}_2]$, erhalten, wo „Dif“ die Atomgruppe



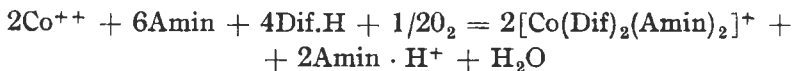
Später haben A. V. A b l o w und Mitarbeiter [2–3] neben den Nicht-elektrolyten $[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{H}_2\text{OX}]$ auch einige neue Komplexsäuren des Typus $\text{H}[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{X}_2]$ beschrieben, wo „X“ = Cl, Br, J, NO_2 , NCS.

In einigen früheren Arbeiten berichteten wir über die Darstellung einer neuen Klasse der Kobalt-(III)-aminverbindungen vom Typus:



mit einigen aromatischen Aminen, wie o-, m- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, o- und p-Phenetidin und β -Naphthylamin [4–6].

Diese Verbindungen entstehen bei der Oxydation einer Mischung von Co(II)-Salzen CoCl_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, α -Benzylidioxim und verschiedenen aromatischen Aminen in einem Molarverhältnis 1:2:3 in Methanol. Die obenerwähnten Verbindungen bilden sich nach der Gleichung:



In Fortsetzung dieser Versuche haben wir sowohl mit anderen aromatischen und heterocyclischen Aminen, als auch mit Ammoniak neue Verbindungen hergestellt und untersucht.

* XX. Mitteilung: R. Ripan, Cs. Várhelyi und J. Edler, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. 11, fasc.1, 35 (1966).

Da einige der Ausgangsverbindungen im Wasser oder im verdünnten Alkohol unlöslich sind, kann man die meisten Verbindungen von diesem Typus durch doppelte Umsetzung nicht, sondern nur aus den Komponenten durch direkte Synthese erhalten. So haben wir die $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{BF}_4$ Salze aus $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, α -Benzylidioxim und aus den entsprechenden Aminen durch Oxydation mit H_2O_2 erhalten.

Die $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$ Verbindungen haben wir aus Kobaltazetat, NH_4NCS , α -Benzylidioxim und verschiedenen Aminen in methanolischer Lösung analogerweise erhalten. Für die Oxydation der Kobalt(II)salze haben wir in diesem Falle Luftsauerstoff verwendet. Die Oxydation mit Luftsauerstoff verläuft langsamer, als mit H_2O_2 , aber das Reaktionsprodukt wird durch Schwefel nicht verunreinigt.

Unsere Bemühungen um die Synthese der $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ Verbindungen aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und α -Benzylidioxim nach der Gleichung:



Neu dargestellte Komplexsalze vom

Nr.	Verbindung	Ausbeute in g % d.Th.	Charakteristik
1.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Pyridin})_2]\text{BF}_4$	3,2 82	Dunkelbraune mikrokristallische Masse
2.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\beta\text{-Picolin})_2]\text{BF}_4$	2,8 68,9	Dunkelbraune kristallinische Masse.
3.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Anilin})_2]\text{BF}_4$	3,0 74,1	Dunkelbraune Kristallmasse
4.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{p-Toluidin})_2]\text{BF}_4$	4,0 95,5	Dunkelbraune kristallinische Masse.
5.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{o-Toluidin})_2]\text{BF}_4$	4,00 95,5	Dunkelbraune Kristallmasse
6.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{m-Toluidin})_2]\text{BF}_4$	3,5 83,3	Dunkelbraune kristallinische Masse.
7.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{o-Äthyl-Anilin})_2]\text{BF}_4$	4,3 100	Dunkelbraune Kristallmasse.
8.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{p-Äthyl-Anilin})_2]\text{BF}_4$	4,3 100	Dunkelbraune kristallinische Masse.
9.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(4\text{-Amino-m-Xylol})_2]\text{BF}_4$	4,3 100	Dunkelbraune Kristallmasse.
10.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Toluidendiamin})_2]\text{BF}_4$	3,2 73,7	Dunkelbraune Kristalle
11.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{p-Anisidin})_2]\text{BF}_4$	4,2 96,5	Dunkelbraune Kristalle.
12.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{o-Anisidin})_2]\text{BF}_4$	4,35 100	Dunkelbraune Kristalle.
13.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{o-Phenantrolin})_2]\text{BF}_4$	4,0 81,3	Dunkelbraune Kristallmasse.

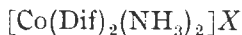
waren wohl wegen der Unlöslichkeit des α -Benzylidioxims im Wasser und in verdünntem Alkohol, erfolglos.

Es ist uns aber gelungen die $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]X$ Verbindungen nach dem obenerwähnten allgemeinen Verfahren aus den Komponenten zu erhalten.

Es wurden 32 neue Komplexsalze isoliert (siehe Tabelle 1, 2. und 3.).

Diese kristallinen oder mikrokristallinen Substanzen sind braun gefärbt, in Wasser unlöslich. Sie sind löslich in Methanol oder in Azeton.

Zur Klärung einiger Strukturfragen bei den



Salzen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereich durchgeführt.

Experimenteller Teil.

$\text{Co}(\text{BF}_4)_2$. In einer Platinschale werden 50 g 40 proz. Flußsäure unter Eiskühlung mit 12,49 H_3BO_3 unter ständigem Rühren versetzt. Nach 3–4 stündigem Stehenlassen wird

Tabelle 1

Typus $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{BF}_4$

Summenformel	Mol-Gew.	Analyse Ber. %	Gef. %
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]\text{BF}_4$	782,5	Co 7,53 N 10,70	7,36 10,40
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]\text{BF}_4$	812,5	Co 7,26 N 10,30	7,27 10,44
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$	810,5	Co 7,28 N 10,33	7,48 10,29
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$	838,6	Co 7,02 N 10,02	7,12 9,99
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$	838,6	Co 7,02 N 10,02	6,72 7,14
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$	838,6	Co 7,02 N 10,02	7,14 9,89
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$	866,6	Co 6,80 N 9,92	6,86 9,89
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$	866,5	Co 6,80 N 9,92	6,72 10,01
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$	866,6	Co 6,80 N 9,92	6,67 9,34
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2((\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2]\text{BF}_4$	868,6	Co 6,79 N 12,90	6,75 12,92
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]\text{BF}_4$	870,6	Co 6,62 N 9,46	6,54 9,47
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]\text{BF}_4$	870,6	Co 6,62 N 9,46	6,79 9,57
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{BF}_4$	984,7	Co 5,98 N 11,38	5,99 11,20

die Lösung mit einer äquivalenten Menge CoCO_3 behandelt (2 Mol H_3BO_3 — 1 Mol CoCO_3) und auf dem Wasserbade eingedampft. Es entsteht eine rotbraune, hygroskopische Kristallmasse.

$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2][\text{BF}_4]$ 5 mMol $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (1,3 g), 10 mMol α -Benzylidioxim (2,4 g), 15 mMol Amin (heterocyclische oder aromatische Amine), und 25 ml Methanol werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach der Auflösung der Substanzen wird die Mischung tropfenweise mit 5 ml 30% H_2O_2 oxydiert.

Der Oxydationsprozess verläuft unter Schäumen. Nach 2 Stunden wird das Erwärmen beendet. Nach Abkühlung der braunen Lösungen werden die ausgeschiedenen mikrokristallinen oder kristallinen Massen auf einer Nutsche abfiltriert, mit wenig Methanol ausgewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die Versuchsdaten der dargestellten Tetrafluoroboraten sind in der Tabelle 1. zusammengestellt.

$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$. Diese Verbindungen erhält man aus 5 mMol $\text{Co}(\text{CH}_3-\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,25 g), 10 mMol α -Benzylidioxim (2,4 g), 10 mMol NH_4CNS (2,0 g) in 25 ml Methanol.

Die Mischung der Substanzen wird 4–6 Stunden im Sieden gehalten.

Die Charakterisierung und die Analysendaten der erhaltenen $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$ -Verbindungen sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$. Die Ammoniakderivaten dieser Klasse wurden auch aus den Komponenten, durch Oxydation mit 30% H_2O_2 in Methanol erhalten.

Neu dargestellte Komplexsalze vom

Nr.	Verbindung	Ausbeute in g % d.Th.	Charakteristik
14.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Pyridin})_2]\text{NCS}$	3,0 79,8	Dunkelbraune, hexagonale Platten.
15.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\beta\text{-Picolin})_2]\text{NCS}$	1,0 25,51	Braune, kristallinische Masse.
16.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{NCS}$	2,5	Braune, viereckige Platten.
17.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Anilin})_2]\text{NCS}$	2,4 61,38	Hellbraune Prismen.
18.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(o\text{-Toluidin})_2]\text{NCS}$	1,3 32,10	Braune, romboedrische Platten.
19.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(m\text{-Toluidin})_2]\text{NCS}$	0,9 22,22	Aggregate von dunkelbraunen Prismen.
20.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(p\text{-Toluidin})_2]\text{NCS}$	2,0 49,95	Aggregate aus braunen Nadeln.
21.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(p\text{-Äthyl-Anilin})_2]\text{NCS}$	1,6 38,19	Dunkelbraune, grosse Platten.
22.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(4\text{-Amino-m-Xylol})_2]\text{NCS}$	2,4 61,38	Hellbraune, romboedrische Kristalle.
23.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(p\text{-Anisidin})_2]\text{NCS}$	2,2 52,25	Braune Kristalle.
24.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Toluilendiamin})_2]\text{NCS}$	1,8 47,75	Braune, glänzende, unregelmäßige Kristallaggregate.
25.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(o\text{-Phenetidin})_2]\text{NCS}$	2,0 45,98	Braune, glänzende, romboedrische Kristalle.
26.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(pp\text{-Diamino-Diphenyl-Methan})_2]\text{NCS}$	3,1 62,50	Hellbraune, glänzende, aus unregelmäßigen Kristallen bestehende Masse.

Spektrophotometrische Untersuchungen. Die-UV und IR-Spektren der $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]^+$ Komplekationen mit aromatischen Aminen wurden in früheren Mitteilungen erörtert [4–5]. Die $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ -Verbindungen wurden spektrophotometrisch nicht untersucht. Die Lichtabsorption von $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ wurde in Methanol gemessen.

Die dargestellte Kurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Das Absorptionsspektrum zeigt 2 Maxima bei $335 \text{ m}\mu \log \varepsilon_1 = 4,15$ und bei $265 \text{ m}\mu \log \varepsilon_2 = 4,58$. Die bei 265 m sichtbare Bande, welche in Spektrogrammen aller $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ -Verbindungen unverändert auftritt, steht wahrscheinlich in Beziehung mit der Atomgruppe $[\text{Co}(\text{Dif})_2 \dots]$

Das Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ wurde mit einem UR 10-Spektrophotometer Carl Zeiss-Jena gemessen. Die Substanz wurde in KBr gepresst versucht. In diesem Spektrogramm werden bei 3140 (schw) und 3055 cm^{-1} (m) die $\nu\text{N}-\text{H}$ Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet.

Im Bereiche $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$ ist eine Überlagerung von $\nu\text{C}=\text{C}$, δNH_2 und $\nu\text{C}=\text{N}$ Schwingungsfrequenzen erkennbar. Es ist wahrscheinlich, dass

Tabelle 2

Typus $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$

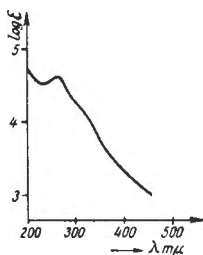
Summenformel	Mol.-Gew	Analyse Ber. %	Gef. %
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2]\text{NCS}$	753,2	Co 7,82 S 4,25	7,86 4,26
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2]\text{NCS}$	783,8	Co 7,52 S 4,09	7,54 4,14
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2]\text{NCS}$	783,8	Co 7,52 S 4,09	6,97 3,65
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	781,7	Co 7,54 S 4,10	7,82 4,02
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	809,8	Co 7,27 S 3,96	7,27 3,88
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	809,8	Co 7,27 S 3,96	7,60 3,98
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	809,8	Co 7,27 S 3,96	7,29 3,77
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{NCS}$	837,9	Co 7,04 S 3,82	7,07 3,72
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	837,9	Co 7,04 S 3,83	7,49 3,81
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]\text{NCS}$	841,8	Co 7,00 S 3,81	6,87 4,02
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2]\text{NCS}$	383,9	Co 7,02 S 3,82	7,06 3,78
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NCS}$	869,9	Co 6,78 S 3,69	6,65 3,76
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2((\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)_2\text{CH}_2)_2]\text{NCS}$	992,0	Co 5,94 S 3,23	5,79 3,31

Neu dargestellte Komplexsalze vom

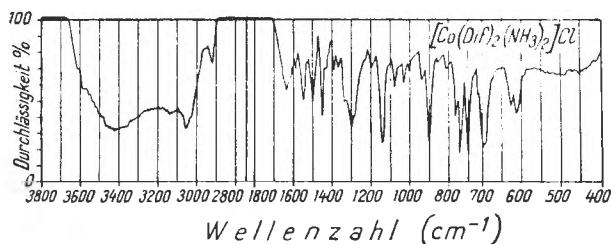
Nr.	Verbindung	Synthese	Ausbeute in g % d.Th.	Charakteristik
1.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	10 mMol Dif. 5 mMol CoCl_2 5 ml 20% NH_4OH 25 ml Methanol	0,8 24,4	Hellbraune Kristall- aggregate aus kleinen Nadeln
2.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$	5 " 30% H_2O_2 Analogerweise aus 5 mMol CoBr_2	1,5 46,01	Kleine, hellbraune Na- deln
3.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$	Analogerweise aus 5 mMol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 + 10$ mMol KJ	2,50 71,63	Kleine, unregelmässige, gelbe Platten
4.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$	Analogerweise aus 5 mMol $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	2,1 62,68	Dunkelbraune, kleine Prismen
5.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	Analogerweise aus 5 mMol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	2,20 69,40	Hellbraune Kristall- aggregate aus kleinen Nadeln
6.	$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NCS}$	Analogerweise aus 5 mMol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-Coo})_2$	2,5 79,36	Durchsichtige, gelbe, romboedrische Prismen

die bei 1545 cm^{-1} (s) auftretende Bande den anderen $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ Komplexen ähnlich den $\nu\text{C}=\text{N}$ Valenzschwingungen zuzurechnen ist.

Es ist bemerkenswert, dass die in den Spektrogrammen der Dimethylglyoximin- und Cyclohexandiondioximin-Kobalt(III)-Komplexe, bei $1238\text{--}1240$ und $1080\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ auftretenden $\nu\text{N-OH}$ Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten Dioximen (7) in den Spektren der Benzylidioximin-Chelaten des Kobalts (III) nach niederen Werten 1138 cm^{-1} (s.s) und 1075 cm^{-1} (s) verschoben sind.



A b b. 1. Das Absorptionsspektrum von $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$



A b b. 2. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$

Tabelle 3

Typus $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$

Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse Ber.	Gef.
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	606,97	Co 9,71 N 13,85	9,96 13,77
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$	651,40	Co 9,05 N 12,91	9,14 12,98
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$	698,40	Co 8,44 N 12,02	8,54 12,19
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$	670,97	Co 8,78 N 12,53	8,99 12,45
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	633,5	Co 9,31 N 15,47	9,34 15,15
$[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_2]\text{NCS}$	603,3	Co 9,33 N 15,54	8,93 15,60

Die Verschiebung der $\nu\text{N}-\text{H}$ und $\nu\text{C}=\text{N}$ Valenzschwingungsfrequenzen des freien nichtkoordinierten Ammoniaks und der α -Benzylidioxim Molekülen nach niederen Werten bei Komplexbildung beweist, dass das $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kation einen kovalenten Charakter hat.

(Eingegangen am 7. März 1966)

LITERATURANGABEN

1. L. Cambi und L. Malatesta, *Gazz. chim. Ital.* **69**, 547 (1939).
2. A. V. Ablov und G. P. Sirzova, *Zhur. neorg. Khim.* **7**, 2066 (1962).
3. G. P. Sirzova und V. Z. Filipp, *Učonye Zapiski* **68**, 24 (1964).
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **10**, fasc. 1. 33 (1965).
5. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza“ Iaşi, Sect. I.* **11**, 2 (1965).
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza“ Iaşi, Sect. I.* **11**, 14 (1965).
7. R. Ripan, Cs. Várhelyi und F. Hamburg, *Studii şi Cercetări Chim. Cluj*, **14**, 277 (1963).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXI)*Chelați noi cobaltici cu α -benzildioxima*

(R e z u m a t)

În lucrarea de față s-a descris sinteza a 13 $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{BF}_4$ (unde „Amin” = diferite amine aromatice și heterociclice), din $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ α -benzildioximă și aminele respective în metanol fierbinte. Raportul molar 1 : 2 : 3. Pentru oxidarea amestecului s-a folosit H_2O_2 30% (vezi tabelul 1).

S-au obținut și 13 $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$, din $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4NCS , α -benzildioximă și aminele corespunzătoare prin oxidarea soluțiilor lor metanolice cu aer. (tabel 2).

Sărurile de tipul $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ nu se pot obține prin reacții de substituții. Cei șase derivați amoniacali de acest tip s-au obținut prin sinteză directă (tabel 3).

Toate aceste substanțe sînt insolubile în apă și în etanol diluat, dar se dizolvă ușor în metanol sau în acetona.

Sărurile formate cu amine aromatice au o culoare brună închisă, iar derivații amoniacali sînt galbeni.

Pentru clarificarea unor probleme structurale s-au efectuat și măsurători spectrofotometrice în UV și IR.

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXI)*Новые кобальтовые хелаты с α -бензилдioxимом*

(Р е з ю м е)

В настоящей работе были описаны синтезы 13 $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{BF}_4$ (где „Amin” = различные ароматические и гетероциклические амины) из $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ α -бензилдioxима и соответствующих аминов в горячем метиловом спирте. Молярное отношение 1:2:3. Для окисления смеси было использовано H_2O_2 30% (см. таблицу 1).

Были получены и 13 $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{NCS}$, из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4NCS , α — бензилдioxима и соответствующих аминов путем окисления воздухом в метаноловых растворах (табл. 2).

Соли типа $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ нельзя получить посредством реакций замещения. 6 аммиачных дериватов этого типа были получены путем прямого синтеза (табл. 3).

Все эти вещества нерастворимы в воде и в разбавленном этаноле, но легко растворяются в метиловом спирте и в ацетоне.

Соли, образованные с ароматическими аминами, имеют темнокоричневый цвет, а аммиачные дериваты желтые.

Для выяснения некоторых структурных проблем были произведены и спектрофотометрические измерения в UV и IR областях.

ÜBER DIE N-DIACYLAMINO-IMIDSÄUREESTERN (V)*

Umsetzungen von Phthalimido-acetimidsäureestern mit α -Aminonitrilen

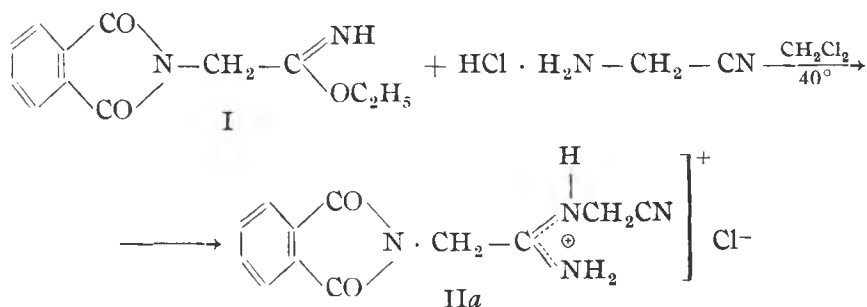
von

EUGEN VARGHA und ILEANA BALÁZS

In der neuesten Literatur sind einige Mitteilungen [1–3] über die Reaktionen von Imidsäureestern aus den Serien der N-Acylaminosäuren mit verschiedenen α -Aminosäuren, die zu geschützten Imidopeptiden führen, erschienen. Bisher wurden die Umsetzungen der oben erwähnten Imidsäureestern mit α -Aminonitrilen noch nicht untersucht.

Laut Cornforth und Mitarbeiter [4–5], bzw. Shaw und Mitarbeiter [6–7] reagieren die einfachen Imidsäureestern mit α -Aminonitrilen, indem sie N-substituierte Imidsäureestern vom Typus: $R-C(OC_2H_5)=N \cdot CH(R'') \cdot C \equiv N$ ergeben. Auf diese Weise wurden die Imidsäureestern auch mit Aminosäureester-hydrochloriden umgesetzt [8–9].

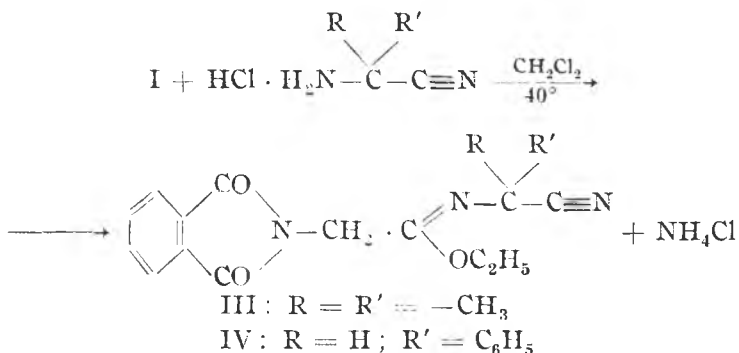
Wir haben unsere Untersuchungen bezüglich der Reaktionen des Phthalimido-acetimidsäureesters fortgesetzt und dessen Verhalten in bezug auf die α -Aminonitrilen untersucht. Das erste Glied der Aminonitril-Reihe, das Aminoacetonitril-hydrochlorid, reagiert unerwarteterweise mit Phthalimido-acetimidsäure-äthylester (I) [10] anders als die oberen Glieder, indem es sich in substituiertes Amidin (II) umsetzt.



* IV. Mitteil.: E. Vargha, I. Balázs und E. Hamburg, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. 8, fasc. 1, 321 (1963).

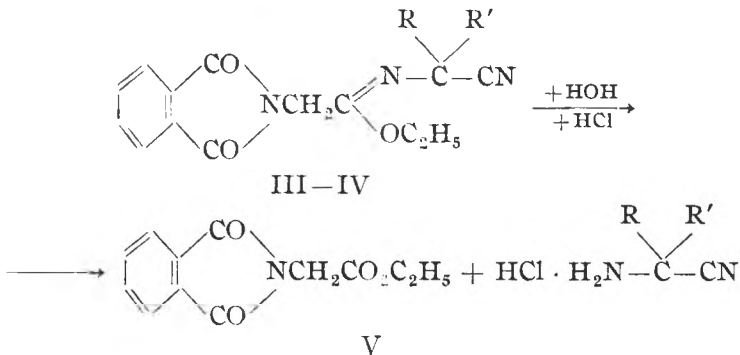
Die Reaktion findet am besten in einer Lösung von Methylenechlorid bei 40° statt. Aus dem Hydrochlorid *IIa* kann man mit gesättigter Kaliumkarbonat-Lösung die freie Base *IIb* und aus dieser das Pikrat *IIc* erhalten. Die IR-Spektren der Substanzen *II* bestätigen ihre Struktur, es erscheinen nämlich folgende charakteristische Valenzschwingungen: 1688 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1720–38 und 1780 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ imidisch); 2260 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$).

Arbeitet man unter denselben Bedingungen, reagiert der Phthalimidacetimidensäureester (*I*) mit α -Aminoisobutyronitril oder mit α -Aminophenylacetonitril unter Bildung von *N*-substituierten Imidsäureestern vom Typus *III* bzw. *IV*.

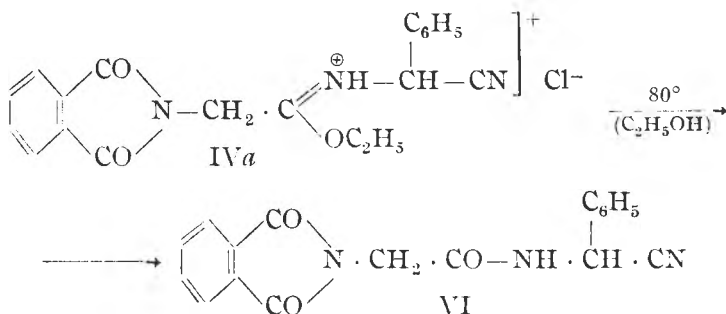


Das Ammoniumchlorid, das durch die obenerwähnte Reaktion entstand, scheidet sich aus der Lösung, obwohl dieselbe aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren isoliert werden kann. Die *N*-substituierten Imidsäureester *III* und *IV* können durch Eindampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Hauptvalenzschwingungen der Substanz *IV* zum Beispiel, erscheinen in IR-Spektren bei folgenden Wellenzahlen: 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1716–20 und 1783 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ imidisch); 2235 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$).

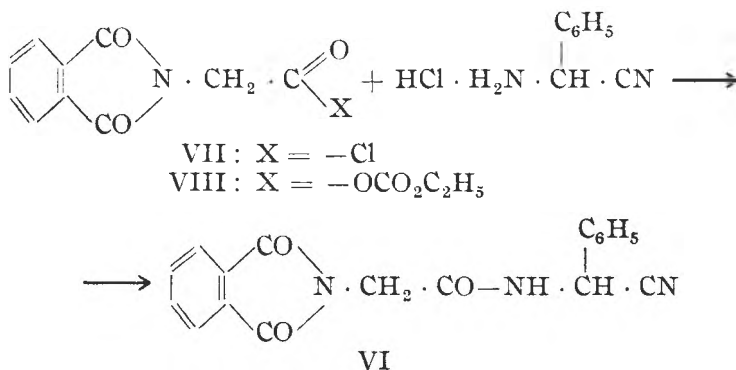
Durch die Hydrolyse mit Salzsäure gehen die Imidsäureester *III* und *IV* leicht in Phtalylglycin-äthylester (*V*) und in Aminonitrilhydrochlorid über.



Die Hydrolyse findet auch bei Einwirkung der Pikrinsäure in Aceton-Lösung statt. Versucht man das Pikrat der Imidsäureestern IV zu erhalten, so entsteht α -Aminophenylacetonitril-pikrat und Phthalylglycin-äthylester (V). Wenn man unter wasserfreien Bedingungen z.B. in Benzol, durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff arbeitet, kann der Imidsäureester IV in Hydrochlorid IVa umgesetzt werden. Dieser erleidet durch Aufkochen in Äthanol eine Pinner-Spaltung und geht in Phthalylglycyl- α -aminophenyl-acetonitril (VI) über.



Das beschützte Dipeptidnitril (VI) wurde auch durch Acylierungsreaktionen von α -Aminophenylacetonitril erhalten. Auf diese Weise, durch Kochen eines Äquimolekular-Gemisches von Phthalylglycylchlorid (VII) und α -Aminophenylacetonitril-hydrochlorid [10] in wasserfreiem Benzol, kann die Verbindung VI mit guter Ausbeute (etwa 90%) erhalten werden. Bei Anwendung der Methode von Boissonas [11] kann man VI mit Hilfe von gemischtem Anhydrid VIII mit 61% Ausbeute, herstellen.



Die Imidsäureestern vom Typus III und IV, sind anwendbare Ausgangs-Materialie zu Synthesen von Imidazol-Abkömmlingen [4-7]. Wir werden den Erfolg dieser Untersuchungen in einer folgenden Mitteilung veröffentlichen.

Beschreibung der Versuche.*

A) 1. *N*-[Cyanomethyl]-phthalimido-acetamidin-hydrochlorid (IIa). Man löst 3,5 g (15 mMol) Phthalimido-acetimidisäure-äthylester (I) in 30 ml CH_2Cl_2 und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbad auf 40°, dann werden unter Rühren 1,42 g (15 mMol) Aminoacetonitril-hydrochlorid dazugegeben. Die Mischung bleibt 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 3,6 g (86% d.Th.), Schmp. 174–176°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (278,7) Ber. N 20,11 Gef. N 20,46

2. *N*-[Cyanomethyl]-phthalimido-acetamidin (IIb) wird aus 1,0 g Hydrochlorid IIa und 9 ml 40-proz. K_2CO_3 -Lösung, unter starker Abkühlung, erhalten. Das getrocknete Rohprodukt wird aus 40 ml Aceton/60 ml Petroläther umkristallisiert. 0,3 g IIb, Schmp. 137–138° (mit roter Färbung).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (242,2) Ber. C 59,50 H 4,16 N 23,13

Gef. C 59,93 H 4,29 N 22,89

Man behandelt 0,3 g freie Base IIb mit 10 ml gesättigter äthanolischer Chlorwasserstofflösung. So erhält man das Hydrochlorid IIa wieder. Schmp. 171–173°, mit vorgehender Zersetzung bei 163°.

3. *N*-[Cyanomethyl]-phthalimido-acetamidin-pikrat (IIc) wird aus 0,12 g (0,5 mMol) freie Base IIb (in 10 ml Aceton) und aus 0,22g Pikrinsäure (in 10 ml Äthanol) dargestellt und aus 4 ml Äthanol + 6 ml Wasser umkristallisiert. Ausb. 0,1 g (42% d. Th.). Schmp. 176–177° (mit roter Färbung).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (471,3) Ber. N 20,80 Gef. N 20,50

B) *N*-[Cyanoisopropyl]-phthalimido-acetimidisäure-äthylester (III). Man versetzt die Lösung von 2,32 g (10 mMol) Phthalimido-acetimidisäure-äthylester (I) in 20 ml CH_2Cl_2 mit 1,2 g (10 mMol) α -Aminoisobutyronitril-hydrochlorid. Man bewahrt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter Schütteln von Zeit zu Zeit. Es entsteht zuerst eine klare Lösung, dann erscheint ein Niederschlag, der sich als Ammoniumchlorid bewährt (0,8 g). Das Filtrat wird im Vakuum abgedunstet, und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen des Äthers erhält man 0,8 g III (26% d. Th.). Schmp. 133° mit vorgehender Zersetzung um 80° und mit roter Färbung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (299,3) Ber. N 14,04 Gef. N 13,84

C) *N*-[Cyanobenzyl]-phthalimido-acetimidisäure-äthylester (IV) dargestellt wie III aus einer Lösung von 10 mMol I in 20 ml CH_2Cl_2 und aus 1,55 g (10 mMol) α -Aminophenylacetonitril-hydrochlorid. Das Reaktionsgemisch bleibt 2 Tage stehen und danach wird der Niederschlag; etwa 0,5 g Ammoniumchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat wird durch Abdunsten und Umfällen des Rückstandes aus 30 ml Äthanol/20 ml Wasser 1,9 g IV (52% d.Th.) erhalten. Schmp. 92° (aus Aceton/Petroläther).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (347,4) Ber. C 69,14 H 4,93 N 12,10

Gef. C 69,38 H 5,19 N 12,13

Umsetzungen mit Imidsäureester IV.

1. *Hydrolyse.* a) Durch Aufkochen einer Probe des Imidsäureesters IV mit einer verdünnten Salzsäure-Lösung, erhält man einen Niederschlag mit Schmp. 112°. Die Substanz wurde durch den Misch-Schmp. mit *Phthalylglycin-äthylester* identifiziert.

b) Man löst 0,2 g Imidsäureester IV in einer Lösung der 0,2 g Pikrinsäure in 5ml Aceton. Bei Zusatz von Petroläther, scheidet sich 0,15 g α -Aminophenylacetonitril-pikrat aus. Gelbe Kristalle, Schmp. 151–152°.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (361,3) Ber. N 19,39 Gef. N 19,52

Aus dem Filtrat wird Phthalylglycin-äthylester, Schmp. 112°, erhalten.

2. *Die Pinner-Spaltung von Imidsäureester IV.* 0,2 g IV werden in 15 ml getrockneten Benzol gelöst und unter Abkühlung wird Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelspektrophotometer UR-10 (Zeiss-Jena) als KBr-Presslinge aufgenommen.

abfiltrierter Niederschlag wird mit getrocknetem Äther gewaschen. Ausb. 1 g *Imidsäureester-hydrochlorid IVa*, Schmp. 151°, mit Zersetzung bei 135°. Durch Kochen des erhaltenen Hydrochlorids mit Äthanol entsteht Phthalylglycyl- α -aminophenylacetonitril (IV). Schmp. 237–238° (aus Aceton).

$C_{18}H_{13}N_3O_3$ (319,3) Ber. N 13,20 Gef. N 13,55

D) *Phthalylglycyl- α -aminophenylacetonitril (IV) durch Acylierungsmethode. Methode a)* [10]. Man kocht eine Mischung von 12,57 g (75 mMol) α -Aminophenylacetonitril und 16,75 g (75 mMol) Phthalylglycylchlorid in getrocknetem Benzol 5–6 Stunden. Nach Abkühlen werden die Kristalle abfiltriert. Ausb. 21,5 g (90% d. Th.), Schmp. 236–237° (aus Aceton).

Methode b) [11]. Man mischt 2,05 g (10 mMol) Phthalylglycin und 1,4 ml Triäthylamin n 5 ml Chloroform. Die Mischung wird zu 0° abgekühlt und 0,85 ml Chlorameisensäureäthylester dazugegeben. Man behält diese Temperatur, indem man eine Mischung von 1,67 g (10 mMol) α -Aminophenylacetonitril-hydrochlorid und 1,4 ml Triäthylamin dazugibt. Eine schnelle Reaktion findet mit Entwicklung von CO₂ statt, wodurch ein reicher Niederschlag entsteht. Dieser wird 6 ml Wasser, 4 ml n HCl, 4 ml NaHCO₃-Lösung (0,5 Molarität) und am Ende mit 5 ml Wasser stufenweise gewaschen. Ausb. 1,95 g (60% d. Th.) rohes Produkt, Schmp. 232–233,5°. Kristallisiert man erst aus Äthanol und danach aus Aceton, so erhöht sich der Schmp. auf 238–239°.

$C_{18}H_{13}N_3O_3$ (319,3) Ber. N 13,20 Gef. N 13,31

(Eingegangen am 8. März 1966)

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

1. W. Ried, W. Stephan und W. v. der Emden, Chem. Ber. **95**, 728 (1962).
2. W. Ried und W. v. der Emden, Liebigs Ann. Chem. **661**, 76 (1963).
3. E. Vargha und I. Balázs, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **11**, fasc. 1, 85 (1966).
4. J. W. Cornforth, E. Fawaz, L. J. Goldsworth und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1949**, 1549.
5. J. W. Cornforth und H. T. Huang, J. Chem. Soc. **1948**, 1969.
6. G. Shaw, R. N. Warrenner, D. N. Butler und R. K. Ralph, J. Chem. Soc. **1959**, 1649.
7. G. Shaw und D. N. Butler, J. Chem. Soc. **1959**, 4040.
8. E. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2545 (1914).
9. J. W. Cornforth, *Heterocyclic Compounds*, vol. V, Ed. R.C. Elderfield, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1957, p. 298.
10. A. Balog, J. Vargha und I. Balázs, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, ser. I, fasc. 2, Chem. **175** (1958).
11. R. A. Boissonas, Helv. Chim. Acta, **34**, 874 (1951).

ASUPRA N-DIACYLAMINO-IMIDAȚILOR (V)

Reacția ftalimido-acetimidatului cu α -aminonitrili

(R e z u m a t)

Se studiază reacțiile etil-ftalimido-acetimidatului (I) cu diferiți α -aminonitrili. În prezența de clorură de metilen la 40° clorhidratul amino-acetonitrilului formează N-ciano-metil-ftalimidoacetamidă (II). În condiții analoge α -amino-izobutironitrilul și α -amino-fenil-acetonitrilul reacționează în mod diferit și formează imidații N-substituiți III, respectiv IV, care sub acțiunea acizilor suferă o hidroliză și trec în etil-ftalil-glicinat, eliberând aminonitrilul respectiv.

Prin tratare cu acid clorhidric gazos uscat în benzen anhidru imidatul IV se transformă în clorhidratul IVa, care prin fierbere în etanol trece prin scindare „Pinner” în N-ftalil-glicil- α -amino-fenilacetoni-trilul (VI). Pentru confirmarea structurii N-ftalildipeptidonitrilului VI, acesta s-a sintetizat prin acilarea directă a amino-fenilacetoni-trilului fie cu clorura ftalilglicinei VII [10], fie prin metoda lui R. A. B o i s s o n n a s [11] cu ajutorul anhidridei mixte (VIII), obținute din ftalil-glicină și cloroformiat de etil în prezența trietilaminci.

О N- ДИАЦИЛАМИНОИМИДАТАХ (V)

Реакция фталимидоацетимидата с α -аминонитрилами

(Р е з ю м е)

Изучаются реакции этил-фталимидоацетимидата (I) с различными α -аминонитрилами. В присутствии хлористого метилена при 40° температуре хлоргидрат аминацетонитрила образует N-цианометил-фталимидоацетамидин (II). В аналогичных условиях α -амино-изобутиронитрил и α -аминофенилацетонитрил по-разному реагируют и образуют N-замещенные имидаты III, соответственно IV, которые под действием кислот претерпевают гидролиз и переходят в этиловый эфир фталил-глицина, освобождая соответствующий аминонитрил.

При обработке высушенным хлороводородом, в безводном бензоле, имидат IV превращается в хлоргидрат IVa, который при кипячении в этаноле переходит путём расщепления по Пиннеру в N-фталилглицил- α -аминофенилацетонитрил (VI). Для подтверждения строения N-фталил-дипептидонитрила VI, последний синтезировался путём прямого ацилирования α -аминофенилацетонитрила или с хлоридом фталил-глицина VII [10], или по методу Р. А. Буассона (II) с помощью смешанного ангидрида (VIII), полученного из фталил-глицина и этилового эфира хлоругольной кислоты в присутствии триэтиламина.

SEPARAREA PRIN FOCALIZARE ELECTROFORETICĂ
A Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} ȘI Cm^{246} FOLOSIND CA AGENT
DE COMPLEXARE POLIFOSFAT DE SODIU

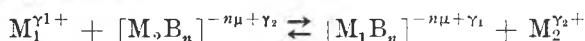
de
GHEORGHE MARCU

În ultimii ani a fost elaborată de către E. Schumacher [1] o variantă a metodei de electroforeză pe hîrtie, cunoscută sub denumirea de focalizare electroforetică a ionilor. Spre deosebire de electroforeza pe hîrtie obișnuită, aceasta este mult mai rapidă și mai simplă și nu cere o aparatură complicată.

Avînd în vedere importanța ce o prezintă pentru studiul elementelor transuraniene găsirea de metode rapide de separare între ele și față de alte elemente, în primul rînd de pămînturile rare, s-a întreprins studiul de față, folosindu-se ca agent de complexare polifosfatul de sodiu. Așa cum s-a arătat în nota anterioară [2], polifosfatul de sodiu formează cu aceste elemente compuși complecși cu o stabilitate remarcabilă într-un domeniu foarte larg de pH (1,0—11,0).

Experiențele au fost efectuate cu ajutorul Am^{241} și Cm^{246} din seria elementelor transuraniene și cu Eu^{152} și Pm^{147} din seria pămînturilor rare.

Principiul metodei. H. Martin și W. Kuhn [3] stabilesc că dacă la capetele unei „coloane” se aplică un cîmp electric, cationii $\text{M}_1^{\gamma_1+}$ și anionii complecși $[\text{M}_1\text{B}_n]^{-n\mu+\gamma_1}$ din relația de schimb:



vor fi determinați să migreze în sens contrar. Într-o astfel de „coloană” ionii care formează complecși stabili $[\text{M}_1\text{B}_n]^{-n\mu+\gamma_1}$ vor migra mai ales spre anodă, pe cînd cei cu constanta de stabilitate mai mică, mai ales spre catodă. Se obține astfel prin acest schimb cogen de ioni o separare a ionilor în cîmpul electric instalat [4]. Plecînd de la aceste considerații, E. Schumacher [1] a elaborat o nouă metodă de separare, metoda focalizării electroforetice și a dat teoria acestei metode [1,5]. În fig. 1 este reprezentat schematic mecanismul după care are loc separarea în „coloană”. Aici, datorită cîmpului electric iau naștere două fluxuri de particule în

sens contrar : $\vec{N}_{M_i B_n}$ și \vec{N}_{M_i} . Deoarece raportul concentrațiilor $C_{M_i B_n}/C_{M_i}$ crește de-a lungul axei coloanei de la valori $\ll 1$ la valori $\gg 1$, rezultă că pe coloană trebuie să existe un loc în care cele două fluxuri să aibă aceeași

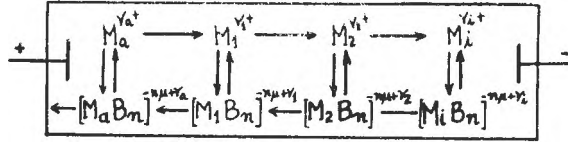


Fig. 1. Mecanismul separării ionilor prin focalizare electroforetică

valoare. În stînga coloanei există fluxul $|\vec{N}_{M_i}| > |\vec{N}_{M_i B_n}|$ care se deplasează spre dreapta, deoarece anionii complecși disociază; în dreapta este fluxul $|\vec{N}_{M_i B_n}| > |\vec{N}_{M_i}|$ care se deplasează spre stînga deoarece se formează anioni complecși. În punctul unde $\vec{N}_{M_i B_n} + \vec{N}_{M_i} = 0$ se obține o îmbogățire staționară a particulelor $M_i^{Y_i+}$ și $[M_i B_n]^{-n\mu+Y_i}$. Rezultă că dacă pe coloană se află împrăștiat un ion i , după un timp determinat, care depinde de viteza de migrare, întreaga cantitate de ion i se va afla într-un anumit loc, respectiv ionii de pe ambele părți vor veni într-un focar. În urma acestui proces „banda” de la început se desface în j „linii”, adică într-un spectru care conține componentii sistemului studiat. Deci, focalizarea electroforetică constă din separarea și concentrarea componentilor unui amestec și se remarcă prin caracterul ei staționar. Din această cauză sistemul este foarte stabil și nu se produc deranjări. Experimental s-a observat [5] că separările obținute în câteva minute nu depind de starea inițială, adică de forma și mărimea zonei aplicate și nu sînt sensibile la temperatură și umiditate și nici la curenți mici de convecție. Deoarece cîmpul electric influențează viteza de migrare a ionilor și deci timpul în care se obține focalizarea, el se va lua cît mai mare (100 V/cm). De fapt, avantajul principal al separărilor prin focalizare electroforetică, este chiar timpul foarte scurt, timp ce poate fi redus chiar la câteva secunde. Metoda și-a găsit aplicații la analiza calitativă [6], la îmbogățirea și separarea elementelor în cantități mici [7], la separarea rapidă a elementelor în cantități „trasor” [8], la separarea lantanidelor [8,9] etc.

Modul de lucru. Experimental s-a folosit o instalație după E. Schumacher [6]. În calitate de coloană de separare s-a lucrat cu o bandă de hîrtie cromatografică Whatman nr. 4 de dimensiuni 2×34 cm. La capătul acestei benzi s-au depus 0,05 ml din amestecul de studiat sub formă de azotat, astfel ca să se obțină o zonă lată de 1 cm. Unul din capetele benzii s-a introdus în vasul anodic ce conținea distrugătorul de complex (HCl), iar celălalt capăt în vasul catodic ce conținea formatorul de complex (polifosfatul de sodiu), așa cum se vede din fig. 2. Concentrația soluției anodice a fost întotdeauna de 0,1 M, pe cînd a celei catodice a fost pe rînd: 0,001 M; 0,02 M și 0,1 M, pentru fiecare caz în parte urmărindu-se și comportarea în funcție de pH în domeniul 2,0–7,0. Electrozii au fost confecționați din cărbune. Hîrtia astfel pregătită a fost lăsată în repaus pînă ce soluțiile de electrod s-au unit prin capilaritate cu zona aplicată, apoi, s-a scufundat pentru răcire în CCl_4 și i s-a aplicat

o diferență de potențial de ~ 900 V și ~ 10 mA. Durata unei experiențe a fost de 8 minute. După aceea, benzile de hirtie s-au uscat și analizat radiometric cu detectori de radiații, corespunzători pentru fiecare din componentele sistemului luat în lucru.

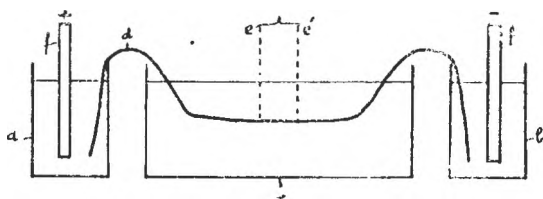


Fig. 2. Schema instalației; a—vasul cu soluția anodică; b—vasul cu soluția catodică; c—baia de răcire; d—banda cromatografică; e—zona aplicată; f—electrozi din cărbune.

Rezultatele experimentale. Așa cum se constată din figurile 3—8, se obțin rezultate diferite, în funcție de concentrația polifosfatului de sodiu, cât și de pH-ul la care s-a lucrat. Astfel la concentrații foarte mici de polifosfat de sodiu ($\sim 0,001$ M) la pH $\sim 2,40$; 5,65 și 7,30 în general nu au loc separări atât între elementele transuraniene studiate cât și între ele și pământurile rare (Eu^{152} , Pm^{147}), sau dacă se produc unele distanțări, acestea sînt atât de mici încît practic nu merită să fie luate în considerare. Singurele separări mai interesante se observă între Eu^{152} și Pm^{147} la pH $\sim 2,40$ și 7,30.

Din contra, cînd s-a lucrat cu concentrații mari de polifosfat de sodiu ($\sim 0,1$ M) se constată că indiferent de valoarea pH-ului (2,5; 5,60; 7,75) întotdeauna se obține o focalizare dublă, fenomen bine cunoscut în literatura de specialitate [9] care de astă dată nu aduce avantaje speciale procesului de separare.

Experiențele au arătat că, concentrația optimă de polifosfat de sodiu care permite obținerea unor rezultate extrem de valoroase este aceea de $\sim 0,02$ M. Din analiza fig. 3—8 se constată următoarele:

a) În cazul cînd s-a lucrat la pH $\sim 2,45$, se obțin foarte bune separări a Eu^{152} de Cm^{246} și a Pm^{147} de Am^{241} , și anume de 4 mm, respectiv 6 mm între zonele respective (fig. 3). De asemenea, în aceste condiții Eu^{152} se separă bine de Pm^{147} , între zonele lor fiind o distanță de 8 mm. Am^{241} și Cm^{246} nu se separă între ele nici cînd se găsesc singure în sistem, nici în prezența pământurilor rare. Aceste elemente, însă, se separă împreună foarte bine de Eu^{152} și Pm^{147} , zona lor de concentrare găsindu-se la 12 mm depărtare de cea a promejiului (fig.4).

b) La pH $\sim 5,50$ (pH-ul propriu al polifosfatului de sodiu) separările între Eu^{152} — Cm^{246} și Pm^{147} — Am^{241} sînt neînsemnate iar între Cm^{246} și Am^{241} de asemenea nu se produc separări nici în prezența sau absența pământurilor rare (fig. 5). În schimb, la această valoare de pH se obține cea mai bună separare între Eu^{152} și Pm^{147} zonele lor de concentrare aflîndu-se la o distanță de 16 mm.

c) În soluțiile de polifosfat de sodiu aduse la pH $\sim 7,0$ cu NaOH, se obțin o serie de separări valoroase (fig.6). Mai întîi semnalăm obținerea, pentru prima dată în cursul acestor experiențe, a separării Cm^{246} de Am^{241}

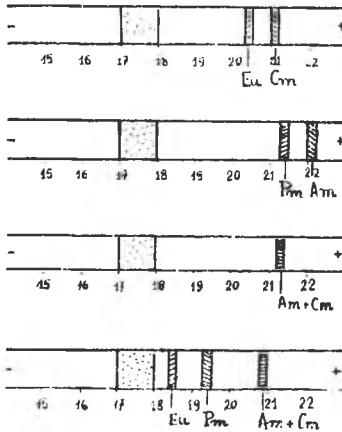


Fig. 3. Separarea pe zone a elementelor studiate prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 2,45.

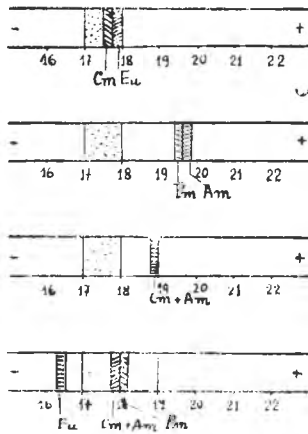


Fig. 5. Separarea pe zone a elementelor studiate prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 5,50.

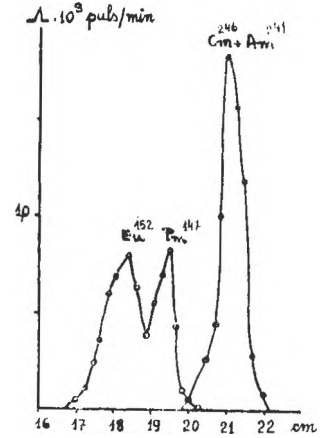


Fig. 4. Variația activității de-a lungul hîrtiei cromatografice ce indică separarea Eu^{152} , Pm^{147} de Am^{241} , Cm^{246} prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 2,45.

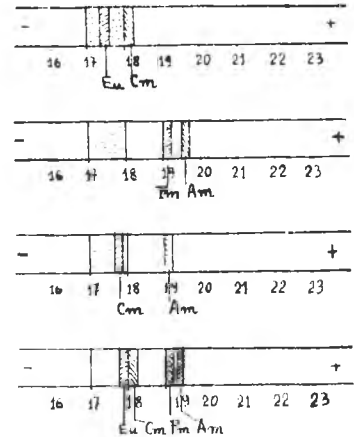


Fig. 6. Separarea pe zone a elementelor studiate prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 7,00.

la o distanță de 8 mm între zonele respective (fig.7). Această separare este mult mărită în prezența pământurilor rare ca purtători, când se ajunge la o distanță de 14 mm (fig. 8). Experiența verifică încă o dată observația făcută de noi într-o lucrare anterioară [10] potrivit căreia, în anumite condiții, prezența unor elemente rare ca a europiului, poate mări eficiența separării Cm^{246} de Am^{241} . Tot în acest domeniu de pH constatăm o foarte bună separare a Eu^{152} de Cm^{246} și a Pm^{147} de Am^{241} când se obțin distanțe de 4 mm între zonele respective. De asemenea separarea între Eu^{152} și Pm^{147} este bună.

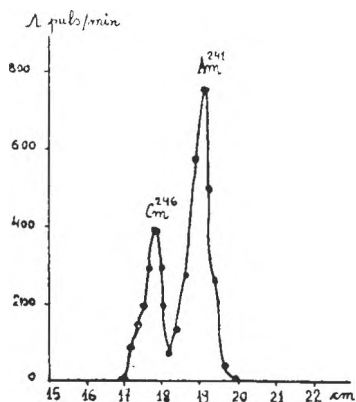


Fig. 7. Variația activității de-a lungul hîrtiei cromatografice ce indică separarea Am^{241} prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 7,0.

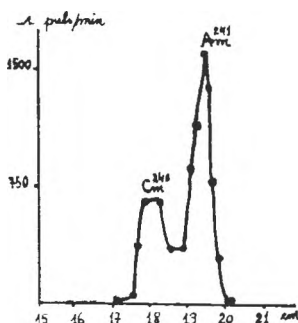


Fig. 8. Variația activității de-a lungul hîrtiei cromatografice ce indică separarea Am^{241} de Cm^{246} în prezență de europiu și promețiu, prin complexare cu polifosfat de sodiu ~ 0,02 M la pH ~ 7,0.

Menționăm că experiențele au fost efectuate în cadrul Institutului Unificat de Cercetări Nucleare de la Dubna (U.R.S.S.).

Concluzii. Urmărindu-se posibilitatea separării unor pămînturi rare (Eu^{152} , Pm^{147}) și a unor elemente transuraniene (Am^{241} , Cm^{246}) între ele și între aceste familii, folosindu-se ca agent de complexare polifosfat de sodiu de diferite concentrații, și în funcție de pH, prin metoda focalizării electroforetice a ionilor, s-a ajuns la următoarele concluzii:

1. Cele mai bune separări se obțin în soluții anodice de polifosfat de sodiu de ~0,02 M. În concentrații de ~0,001 M separările nu sînt interesante, iar la concentrația de ~0,1 M se obține o focalizare dublă care îngreuiază separările.

2. Cea mai bună separare a Eu^{152} de Cm^{246} și a Pm^{147} de Am^{241} se realizează la pH ~2,45, precum și la pH ~7,0.

3. Cm^{246} nu se separă de Am^{241} decît la pH ~7,0 (polifosfat de sodiu ~0,02 M), cînd separarea este foarte bună, și anume 8 mm. Efectivitatea separării crește la 14 mm în prezența europiului și promețiului.

4. Eu^{152} se separă foarte bine de Pm^{147} la toate valorile de pH, cele mai mari valori obținîndu-se în special la pH ~5,50.

5. În cazul în care se urmărește separarea în grup a elementelor transuraniene de pămînturile rare, atunci cea mai reușită separare s-a realizat la pH ~2,45, cînd între zonele respective se obține o distanță de 12 mm.

6. Pe baza acestor rezultate s-a elaborat o metodă rapidă (durata unei separări fiind de 8 minute) de separare a Eu^{152} — Cm^{246} ; Pm^{147} — Am^{241} ; Am^{241} — Cm^{246} ; Eu^{152} — Pm^{147} , precum și a pămînturilor rare de elementele transuraniene, în grup.

(Primit: 8 martie 1965)

BIBLIOGRAFIE

1. E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 221 (1957).
2. Gh. Marcu, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem*, **11**, fasc. 1. (1966).
3. H. Martin, W. Kuhn, *Z. physik Chem.*, **189**, 219 (1941).
4. H. Martin, *Z. Naturforschg.*, **4a**, 28 (1949).
5. E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, **40** 2322 (1957).
6. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 228 (1957).
7. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 824 (1958).
8. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 234 (1957).
9. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1771 (1958).
10. Gh. Marcu, T. Marcu, *Preprint O.I.Ya.I., Dubna*, Nr. 1843 (1964).

РАЗДЕЛЕНИЕ Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} И Cm^{246} ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО
 ФОКУСИРОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ
 ПОЛИФОСФАТ НАТРИЯ

(Резюме)

В работе преследовалось разделение некоторых редких земель (Eu^{152} , Pm^{147}) и некоторых трансурановых элементов (Am^{241} , Cm^{246}), используя в качестве комплексообразователя полифосфат натрия разной концентрации и в зависимости от значения pH, методом электрофоретического фокусирования. Опыты проводились на бумаге Ватман № 4 при разности потенциалов ~ 900 в. Каждое разделение длилось 8 минут. Таким образом, было установлено, что наилучшее разделение происходит в том случае, когда применяют полифосфат натрия $\sim 0,02$ М. В этих условиях при значении pH $\sim 2,45$ хорошо отделяется Eu^{152} от Cm^{246} и Pm^{147} от Am^{241} . Самое хорошее отделение Eu^{152} от Pm^{147} получается при pH $\sim 5,50$. Cm^{246} отделяется от Am^{241} лишь при pH $\sim 7,0$, когда расстояние между их зонами концентрирования — 8 мм. Эффективность этого отделения растет до 14 мм расстояния в присутствии европия и прометия. Когда преследуется групповое отделение трансурановых элементов от редких земель, тогда лучшее отделение достигается при pH $\sim 2,45$, когда расстояние между соответствующими зонами — 12 мм.

SEPARATION OF Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} AND Cm^{246} THROUGH ELECTROPHORETICAL
 FOCUSING USING THE SODIUM POLYPHOSPHATE AS COMPLEXING AGENT

(Summary)

The author had in view the separation of some rare earths (Eu^{152} , Pm^{147}) and of some transuranian elements (Am^{241} , Cm^{246}) between them and between these families, used as complexing agent the sodium polyphosphate of various concentrations and depending on pH, with the electrophoretical focusing method. The experiments were carried out on no. 4 Whatman paper at a potential difference of ~ 900 V. The duration of separation was 8 minutes. It has been established that the best separations were obtained when using the sodium polyphosphate $\sim 0,02$ M. In these conditions at pH $\sim 2,45$ the Eu^{152} separates well from Cm^{246} and Pm^{147} from Am^{241} . The best separation of Eu^{152} from Pm^{147} is obtained at pH $\sim 5,50$. The Cm^{246} does not separate from Am^{241} only at pH $\sim 7,0$, when the distance between their concentration zones is of 8 mm. In the presence of europium and promethium the effectiveness of this separation increases to 14 mm. When we intend the group separation of the transuranian elements from rare earths, then we can obtain the best separation at pH $\sim 2,45$, when the distance between zones is 12 mm

SEPARAREA PRIN FOCALIZARE ELECTROFORETICĂ A UO_2^{2+} — Sr^{90} — Y^{90} ȘI A UO_2^{2+} — Eu^{152} , FOLOSIND CA AGENT DE COMPLEXARE ACID TARTRIC SAU CITRIC

de

GHEORGHE MARCU și CONRAD LEHRER

În legătură cu separarea UO_2^{2+} — Sr^{90} — Y^{90} și UO_2^{2+} — Eu^{152} prin focalizare electroforetică, în literatură nu se cunosc decât unele separări de pământuri rare și ale Sr^{90} — Y^{90} de către E. Schumacher [1—4] folosind ca agent de complexare un anumit tip de complexon sau amestecuri de complexoni.

Deoarece problema separării produșilor de fisiune de țințele de uraniu prezintă o deosebită importanță în anumite studii, ne-am propus să elaborăm o metodă rapidă folosind calea focalizării electroforetice a ionilor, iar ca agent complexant acidul tartric sau citric. Ca reprezentanți mai de seamă ai produșilor de fisiune am ales Sr^{90} — Y^{90} iar din partea pământurilor rare Eu^{152} .

Principiul metodei. Principiul metodei a fost prezentat detaliat în nota anterioară [5] în care s-a descris separarea Eu^{152} — Pm^{147} — Am^{241} — Cm^{246} prin complexare cu polifosfat de sodiu.

Modul de lucru. Practic s-a lucrat cu o instalație similară cu cea descrisă în nota anterioară [5]. Soluția anodică a fost formată întotdeauna din HCl 0,5 M iar cea catodică din tamponare:

- acid citric 0,5 M + NaOH 0,5 M sau
- acid tartric 0,5 M + NaOH 0,5 M.

Experiențele au fost efectuate în toate cazurile la pH ~ 2,0; 3,5; și 5,0 pe hirtie cromatografică Schleicher-Schull nr. 2043 b, tăiată în benzi de 2×38 cm. Diferența de potențial aplicată la capetele benzii cromatografice a fost de ~ 500 V iar durata unei separări de 8 minute. Ionul de UO_2^{2+} a fost identificat prin revelare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ iar Eu^{152} , Sr^{90} și Y^{90} au fost identificați radiometric cu ajutorul unui contor Geiger-Müller.

Rezultatele obținute.

1. Separarea UO_2^{2+} — Sr^{90} — Y^{90} .

a) Experiențele efectuate în acid tartric 0,5 M tamponat cu NaOH 0,5 m la pH ~ 2,0; 3,5 și 5,0 stabilesc că în toate cazurile Sr^{90} se poate

separa bine de UO_2^{2+} și de Y^{90} mai ales la pH $\sim 2,0$. Y^{90} însă rămâne permanent alături de uraniu (fig.1).

b) În cazul în care se folosește ca agent complexant acid citric 0,5 M tamponat cu NaOH 0,5 M, se obțin valori net superioare privind distanța ce se poate realiza între zonele de concentrare a elementelor stu-

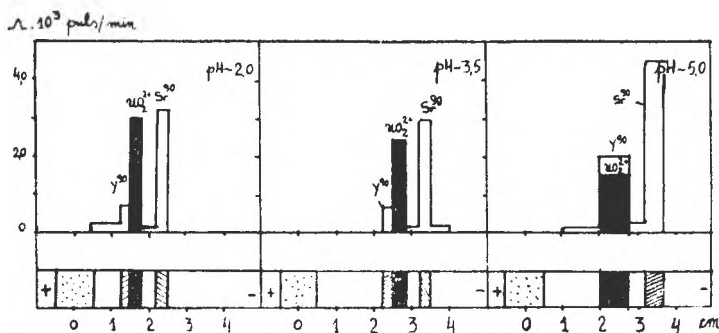


Fig. 1. Separarea pe zone a UO_2^{2+} - Sr^{90} - Y^{90} prin complexare cu acid tartric 0,5 M în funcție de pH.

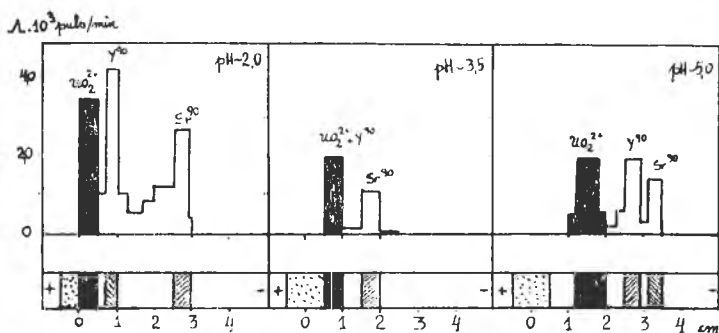


Fig. 2. Separarea pe zone a UO_2^{2+} - Sr^{90} - Y^{90} prin complexare cu acid citric 0,5 M în funcție de pH.

diat. Astfel Y^{90} și Sr^{90} se separă foarte bine între ele și față de UO_2^{2+} la pH $\sim 2,0$ și destul de bine la pH $\sim 5,0$. Numai la pH $\sim 3,5$ Y^{90} nu se separă de UO_2^{2+} dar împreună cu acesta se separă foarte bine de Sr^{90} (fig. 2).

2. Separarea UO_2^{2+} - Eu^{152} .

a) La separarea UO_2^{2+} de Eu^{152} prin complexare cu acid tartric 0,5 M tamponat cu NaOH 0,5 M, se constată că acest lucru nu este posibil decât la pH $\sim 3,5$, când separarea este netă (fig. 3).

b) Prin complexare cu acid citric 0,5 M + NaOH 0,5 M, separarea UO_2^{2+} de Eu^{152} se poate realiza foarte bine într-un domeniu de pH foarte larg (2,0–5,0) așa cum se vede în fig. 4.

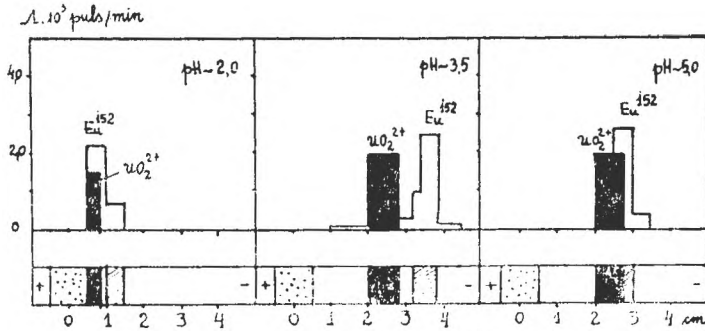


Fig. 3. Separarea pe zone a UO_2^{2+} - Eu^{152} prin complexare cu acid tartric 0,5 M în funcție de pH.

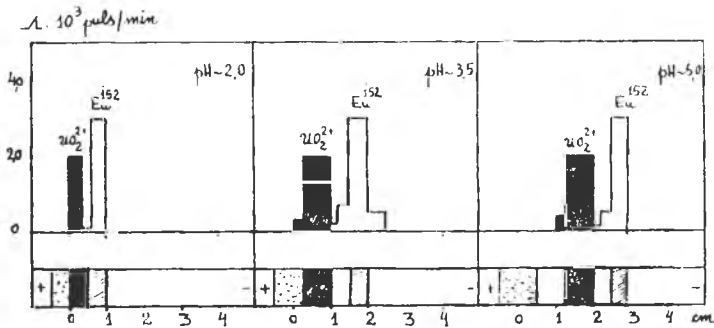


Fig. 4. Separarea pe zone a UO_2^{2+} - Eu^{152} prin complexare cu acid citric 0,5 M în funcție de pH.

Concluzii. Studiul separării UO_2^{2+} - Sr^{90} - Y^{90} și a UO_2^{2+} - Eu^{152} prin focalizare electroforetică a ionilor, folosind ca agenți de complexare acidul tartric sau citric a stabilit că:

1. În tamponare acid tartric 0,5 M + NaOH 0,5 M, Sr^{90} se poate separa de UO_2^{2+} și Y^{90} într-un domeniu de pH foarte larg (2,0–5,0). Uraniul rămâne însă permanent contaminat cu Y^{90} . În aceste condiții Eu^{152} se separă foarte bine de uraniu.

2. În tamponare de acid citric 0,5 M + NaOH 0,5 M, este posibilă separarea tuturor componentelor din sistemul UO_2^{2+} - Sr^{90} - Y^{90} în ir-

tervalul de pH cuprins între 2,0—5,0. Reprezentantul pământurilor rare, Eu^{152} se separă excelent în aceste condiții și în același domeniu de pH.

3. Metoda poate fi aplicată la separarea rapidă a unor produși de fisiune (Sr^{90} , Y^{90} , Eu^{152}) din țintele de uraniu, precum și la separarea Y^{90} din sursele de Sr^{90} .

(Primit: 8 martie 1966)

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

1. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 824 (1958).
2. E. Schumacher, H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 234 (1957).
3. E. Schumacher, W. Friedli, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1706 (1960).
4. W. Friedli, E. Selhumacher, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1829 (1961).
5. G. h. Marcu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **11**, fasc. 2, (1966).

РАЗДЕЛЕНИЕ $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ И $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОКУСИРОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ВИННУЮ ИЛИ ЛИМОННУЮ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Авторами изучено отделение $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ и $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$ путем электрофоретического фокусирования ионов, используя в качестве комплексообразователей винную или лимонную кислоты. Опыты показали, что в буферном растворе 0,95 М винной кислоты + 0,5 М NaOH можно разделить Sr^{90} от UO_2^{2+} и Y^{90} в области pH ~ 2,0—5,0. В этих условиях уран остается постоянно зараженным Y^{90} ; Eu^{152} очень хорошо отделяется от урана. В буферном растворе 0,5 М лимонной кислоты + 0,5 М NaOH возможно разделение всех компонентов системы $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ при pH 2,0 и 5,0. Метод можно применять для быстрого отделения некоторых продуктов деления (Sr^{90} , Y^{90} , Eu^{152}) из ураневых мишеней, а также для быстрого отделения Y^{90} из источников Sr^{90} .

SEPARATION OF $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ AND $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$ THROUGH ELECTROPHORETICAL FOCUSING USING THE TARTARIC OR CITRIC ACID AS COMPLEXING AGENT

(Summary)

The separation of $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ and of $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{152}$ was studied through electrophoretical focusing of the ions, using tartaric or citric acid as complexing agents

The experiments established that in wads of tartaric acid 0,5M + NaOH 0,5 M the Sr^{90} can separate from UO_2^{2+} and Y^{90} in pH ~ 2,0 — 5,0. In these conditions the uranium remains permanently contaminated with Y^{90} . The Eu^{152} separates very well from uranium. In wads of citric acid 0,5 M + NaOH 0,5 M, the separation of all components from the system $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ is possible at pH ~ 2,0 and 5,0. An excellent separation of Eu^{152} at pH ~ 2,0—5,0 was obtained. The method is applicable to the rapid separation of some fission products of uranium (Sr^{90} , Y^{90} , Eu^{152}) as well as to the rapid separation of Y^{90} from the Sr^{90} sources.

THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER (VII)

Certains problèmes concernant la chromatographie
en gradient de température

par

CANDIN LITEANU et SIMION GOCAN

Dans les travaux antérieurs [1—6], nous avons étudié, pour la première fois, l'action du gradient de température, dans la séparation chromatographique sur papier des différentes substances inorganiques et organiques.

La présente étude a été entreprise en vue d'obtenir de nouvelles données expérimentales, qui permettent l'explication de certains aspects concernant la chromatographie en gradient de température, comme la constance des valeurs R_f avec la distance entre le start et le front de l'éluant et la cinétique du développement.

Appareillage et technique de travail. Le développement dans des conditions isothermiques a été fait à l'aide de l'installation décrite par nous [2, 3, 4]; en gradient de température, le développement a été fait avec l'installation de la figure 1. Pour calculer le gradient de température qui s'établit au long du papier chromatographique, il est nécessaire de connaître la différence de température qui se mesure à l'aide des deux thermomètres, introduits dans l'éprouvette de développement (E) : l'un t_1 , dans l'éluant, qui mesure sa température et l'autre t_2 , à la hauteur voulue par rapport au niveau de l'éluant. Le thermomètre supérieur est introduit par un bouchon en plexiglas (d) et mesure dans le récipient la température supérieure. La température dans le bain inférieur est maintenue constante en envoyant de l'eau d'un thermostat par la spirale en cuivre (Sp) qui se trouve dans le bain. La température supérieure se réalise à l'aide d'une résistance électrique (R) alimentée par un autotransformateur. La température supérieure peut être réalisée aussi en envoyant un courant d'eau chaude d'un second thermostat par la spirale (S) [3, 4].

Dans tous les cas le papier chromatographique a été introduit dans l'éluant seulement après avoir établi le régime de travail (approximativement 25—30 minutes).

Nous avons travaillé sur papier chromatographique Schleicher-Schüll 2040 bM, avec le développant n-butanol saturé avec HCl 4 N, d'après la méthode ascendante.

Le reste des opérations est le même que dans la technique de la chromatographie sur papier isotherme.

Résultats expérimentaux et conclusions. Les résultats obtenus par l'étude de la variation du R_f avec la température dans le cas NiCl_2 et CuCl_2 sont consignés dans le tableau 1 et la figure 2.

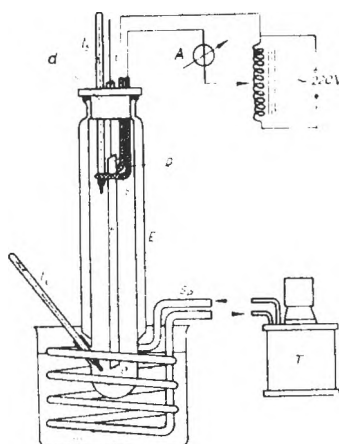


Fig. 1. Appareillage utilisé dans la chromatographie à gradient de température.

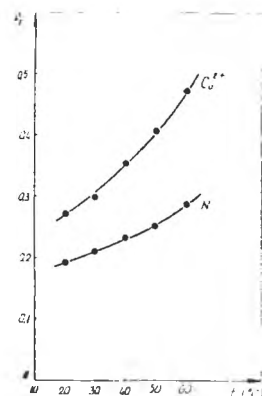


Fig. 2. Variation de R_f avec la température.

Tableau 1

Les valeurs R_f pour $NiCl_2$ et $CuCl_2$, papier Schleicher-Schüll 2040 BM, éluant n-butanol saturé de HCl 4 N, développement ascendant

Nr.	Temp. (°C)	h (cm) distance (start-front)	R_f		R_f	
			Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1	2	3	4	5	6	7
1	20	2	0,095	0,140		
		4	0,142	0,200		
		6,2	0,177	0,241		
		8	0,182	0,256		
		10	0,199	0,282	0,195	0,272
2	30	12	0,204	0,277		
		15	0,216	0,282		
		8	0,200	0,282		
3	40	10	0,210	0,303		
		11	0,218	0,303	0,210	0,301
		12	0,215	0,318		
4	50	8	0,235	0,349		
		10	0,255	0,349	0,239	0,353
		12	0,226	0,362		
5	60	8	0,243	0,410		
		10	0,248	0,410		
		12	0,271	0,403	0,254	0,408
6	20	8	0,260	0,456		
		10	0,300	0,470	0,283	0,471
		12	0,288	0,487		
6	20	8	0,190	0,257		
		10	0,200	0,283	0,197	0,274
		12	0,201	0,282		

Tableau 2

Les valeurs R_f pour $NiCl_2$ et $CuCl_2$, papier Schleicher-Schüll 2040 bM, éluant n-butanol saturé de HCl 1N, développement ascendant

Nr.	Temp.		Grad. t ($^{\circ}C/cm$) ($h = 15cm$)	Dist. start-front (cm)	R_f	
	t_f ($^{\circ}C$)	t_c ($^{\circ}C$)			Ni^{2+}	Cu^{2+}
1	2	3	4	5	6	7
1	20	30	0,66	2	0,095	0,130
				4	0,170	0,192
				6	0,180	0,253
				8	0,201	0,275
				10	0,210	0,276
2	20	40	1,33	12	0,225	0,280
				2	0,100	0,150
				4,3	0,153	0,209
				9	0,200	0,274
				10	0,212	0,288
3	20	50	2,00	12	0,236	0,317
				2	0,085	0,160
				4	0,168	0,217
				5	0,176	0,253
				8	0,200	0,291
4	20	60	2,66	10	0,214	0,294
				12	0,270	0,345
				2	0,090	0,165
				4	0,155	0,207
				6	0,188	0,243
5	20	72,5	3,5	8	0,200	0,291
				10	0,232	0,297
				12	0,315	0,41
				12	0,447	0,608

A l'analyse de ces données on observe un accroissement des valeurs R_f avec la température, à savoir, dans une plus grande mesure pour Cu^{2+} que pour Ni^{2+} . De même, toujours du tableau 1 résulte qu'à la même température pour des distances plus grandes de 8 cm, entre le start et le front de l'éluant, les valeurs du R_f sont pratiquement constantes, évidemment dans la limite des erreurs expérimentales.

Dans le tableau 2, comme aussi dans les figures 3 et 4 sont consignés les résultats obtenus par l'étude de la séparation $NiCl_2$ et $CuCl_2$ en gradient de température.

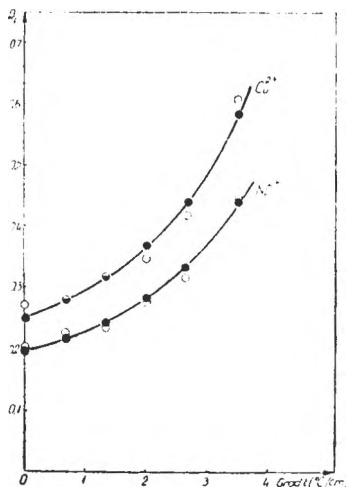
Utilisant un procédé de calcul simple décrit [5], nous avons réussi à établir certaines relations empiriques à l'aide desquelles on a pu calculer les valeurs R_f en fonction du gradient de température, à savoir :

$$R_f^{Ni^{2+}} = 5,09 \frac{1}{0,775 \text{ grad.t}} \quad (1)$$

et

$$R_f^{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{4,06 - 0,672 \text{ grad. } t} \quad (2)$$

et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 et les figures 3 et 4. À l'analyse de ces résultats on s'aperçoit que les valeurs R_f calculées avec les équations (1) et (2) concordent assez bien avec les données expérimentales.



Du tableau 2 et de la figure 5 ressort que dans le cas du gradient de température, si la distance entre le start et le front de l'éluant est de plus de 12 cm, on constate une variation des valeurs R_f avec la hauteur de la colonne.

Ensuite on présente les résultats obtenus par l'étude de la cinétique du développement, figures 6–8.

Fig. 3. Variation de R_f avec le gradient de température. ● — R_f calculé; ○ — R_f expérimental.

Tableau 3

Les valeurs R_f expérimentales, calculées en fonction du gradient de température. Papier Schleicher-Schüll 2040 bM, éluant n-butanol saturé de HCl 4 N, développement ascendant. La distance start-front éluant 12 cm

Nr.	Grad. t (°C/cm)	R_f — exp		αk		$\alpha_0 k_0$		grad. t		R_f — calc.	
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,00	0,204	0,277	3,39	2,61					0,196	0,246
2	0,66	0,225	0,280	3,44	2,57					0,218	0,127
3	1,33	0,236	0,317	3,24	2,15	4,09	3,06	5,28	4,55	0,246	0,316
4	2,00	0,270	0,345	2,70	1,90					0,282	0,368
5	2,66	0,315	0,418	2,17	1,39					0,330	0,441
6	3,50	0,447	0,608	1,24	0,64					0,421	0,585

Ainsi que l'on voit dans les figures 6–8, la vitesse de migration de l'éluant diminue avec l'augmentation du gradient de température et augmente avec la température.

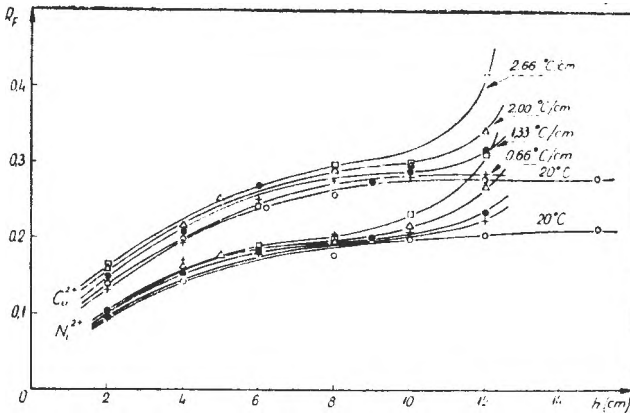


Fig. 4. Variation de R avec la distance h du start au front de l'éluant, pour différents gradients de température.

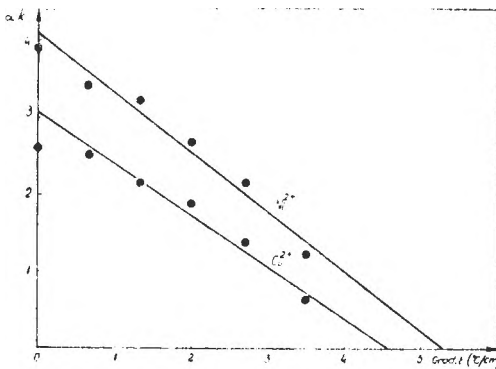


Fig. 5. Variation du produit αk avec le gradient de température.

Puisque entre la distance du niveau de l'éluant et le front existe une relation de la forme : $\log h = \log a + \log t$ (fig. 8), il résulte que le déplacement (ascension) de l'éluant a lieu d'après une équation de la forme :

$$h = at^n \tag{3}$$

comme dans le cas du développement isotherme [7].

Ainsi qu'il ressort de la figure 8, dans le cas du développement isotherme à 20°C, jusqu'à $h = 14$ cm ($t = 101$ minutes), les coefficients a et n de l'équation (3) ne se modifient pas, alors que tant dans le cas du développement isotherme à 50°C que dans le gradient, ces coefficients se modifient, comme on le voit d'après les données du tableau 4.

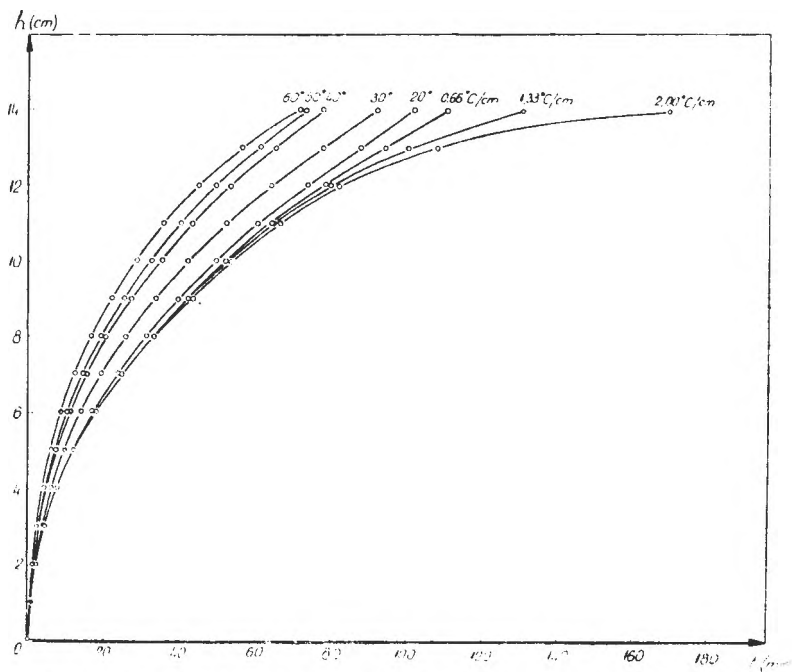


Fig. 6. La hauteur (h) d'ascension de l'éluant, fonction du temps.

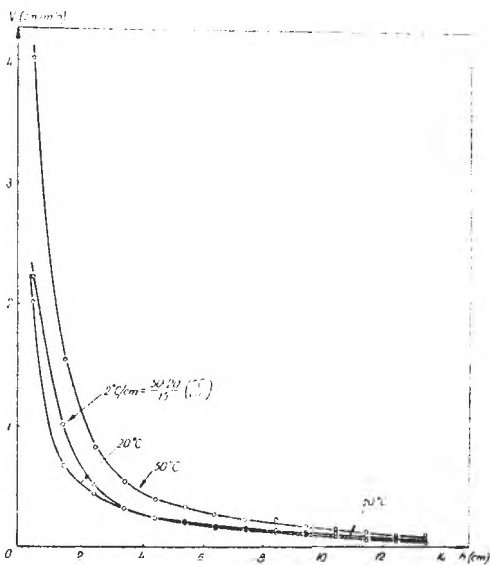


Fig. 7. Variation de la vitesse d'ascension de l'éluant avec la hauteur du front.

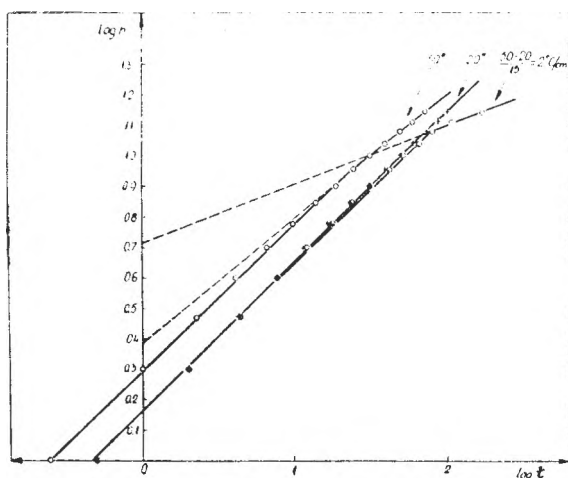


Fig. 8. Variation du logarithme de la hauteur h (cm) avec le logarithme du temps (min) nécessaire à l'ascension de l'éluant jusqu'à la hauteur h .

Tableau 4

Les coefficients de l'équation empirique de l'ascension d'éluant *n*-butanol en papier Schleicher-Schüll 2040 bM

Nr.	Température (°C)		Les constantes des équations		
	1	2	3	4	5
1	20		1,46	0,500	0 - 15
2	50		2,00 2,45	0,478 0,388	0 - 7 7 - 15
3	50 - 20 15	2	1,46 5,19	0,500 0,192	0 - 12 12 - 15

En outre on doit remarquer que la modification des coefficients a et n dans le cas du développement isotherme à 50°C est de proportion beaucoup plus réduite que dans le cas du développement en gradient de température $\frac{50-20}{15} = 2^\circ\text{C/cm}$.

(Manuscrit reçu le 8 mars 1966)

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et S. Gocan, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **6**, 99 (1961).
2. C. Liteanu et S. Gocan, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, 99 (1962).
3. C. Liteanu et S. Gocan, Rev. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 1041 (1962).
4. C. Liteanu et S. Gocan, Rev. Roumaine Chim. **9**, 651 (1964).
5. S. Gocan et C. Liteanu, Rev. Roumaine Chim. **9**, 715 (1964).
6. C. Liteanu et S. Gocan, Rev. Roumaine Chim. **10**, 1051 (1965).
7. G. D. Eliseeva, Trudy kommissii po analiticheskoj khimii, **6**, 439 (1955).

TERMOCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE (VII)

Unele probleme privind cromatografia în gradient de temperatură

(Rezumat)

Efectul gradientului de temperatură s-a comparat cu simpla creștere a temperaturii (developare izotermă) în cazul studiului privind constanța R_f cu distanța dintre frontul eluentului și start pentru amestecul de NiCl_2 și CuCl_2 , din care s-a constatat o variație a valorilor R_f cu înălțimea. De asemeni s-au stabilit ecuațiile empirice care dau valorile R_f în funcție de gradientul de temperatură. (Relațiile 1 și 2 v. pag. 79 și 80).

S-a studiat totodată și viteza de migrare a eluentului: n-butanol sat. cu HCl 4N pe hîrtie cromatografică Schleicher-Schüll 2040 bM, stabilindu-se ecuațiile empirice ale ascensiunii eluentului care sînt de forma $h = at^n$ atît pentru cromatografia izotermă cit și în gradient, dar că se deosebesc prin valorile constantelor a și n .

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ (VII)

Некоторые вопросы хроматографии в температурном градиенте

(Резюме)

Авторы сравнили эффект температурного градиента с простым повышением температуры (изотермическое проявление) в случае исследования постоянства R_f с расстоянием между фронтом элюента и стартом для смеси NiCl_2 и CuCl_2 и обнаружили изменение значений R_f с высотой. Установлены также эмпирические уравнения, дающие значения R_f в зависимости от температурного градиента. (Отношения 1 и 2, см. стр. 79 и 80).

При этом авторы изучили скорость миграции элюента: n-бутанол, насыщенный HCl 4N на хроматографической бумаге Schleicher-Schüll 2040 bM, и установили эмпирические уравнения подъема элюента, которые имеют форму $h = at^n$ как для изотермической хроматографии, так и в градиенте. Эти уравнения отличаются значениями констант a и n .

THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER (VIII) Séparation des métaux alcalino-terreux

par

CANDIN LITEANU, SIMION GOCAN et MARIA ONIŞOR

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'effectuer une étude concernant la séparation des métaux alcalino-terreux d'après la méthode ascendante et avec gradient de température. De la comparaison des résultats avec ceux obtenus par développement ascendant isotherme et aux différentes températures, on a conclu que dans le gradient de température on obtient une meilleure séparation.

Appareillage et technique de travail. Pour le développement ascendant et isotherme nous avons utilisé un dispositif décrit par nous dans nos travaux [1, 2, 3]. Le développement en gradient de température a été fait à l'aide du dispositif de développement indiqué dans les travaux [1, 2, 3].

Pour l'étude de la séparation des métaux alcalino-terreux dans des conditions isothermes et en gradient de température on a utilisé un mélange de $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ et $BaCl_2$, la solution à étudier ayant une concentration de 0,02 M pour chaque composant. Le développant utilisé a été l'alcool méthylique, HCl ($d = 1,19$) et l'eau (v/v 80:10:10). Tous les développements ont été exécutés sur papier Whatman no.1. Les bandes de papier avaient les dimensions 2,25 \times 17 cm. La ligne de start a été considérée à 2 cm du niveau de l'éluant, et la distance entre la ligne de start et le front du développant a été, dans tous les cas, égale à 10 cm. Sur chaque chromatogramme a été appliqué le mélange de chlorures, les spots ayant un diamètre maximum de 0,5 cm.

Après avoir appliqué la solution à analyser, le chromatogramme a été séché à la lampe à radiations infrarouges, puis introduit dans le dispositif de développement, maintenu jusqu'à l'établissement des conditions de travail (25–30 minutes), enfin introduit dans l'éluant. Après développement, le papier chromatographique a été séché à la lampe à radiations infrarouges. Comme réactifs d'identification on a utilisé: l'alizarine (solution saturée en alcool éthylique) pour Mg^{2+} et Ca^{2+} et le rodizonate de sodium (0,1% dans l'eau) pour Sr^{2+} et Ba^{2+} .

Résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux concernant l'étude de la variation des valeurs R_f et de la vitesse de migration de l'éluant avec la température sont consignés dans le tableau 1 et les figures 1–4.

De même les résultats concernant l'étude de la variation des valeurs R_f et de la vitesse de migration de l'éluant avec le gradient de température sont consignés dans le tableau 2 et les figures 5–8.

Tableau 1

Les valeurs R_f pour $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ et $BaCl_2$ en fonction de la température.
Éluant: $CH_3OH + HCl$ ($d = 1,19$) + H_2O (80 : 10 : 10 v/v), papier Whatman no. 1, développement ascendant

No.	Temp. C.	Durée (min) ($h =$ 10cm)	$V_m = \frac{h}{\tau} = \frac{10}{\tau}$ (cm/min)	R_f			
				Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	20	69	0,144	0,720	0,475	0,241	0,101
2	25	64	0,156	0,730	0,495	0,265	0,113
3	30	60	0,167	0,735	0,520	0,285	0,125
4	35	55	0,182	0,745	0,536	0,300	0,148
5	40	51	0,196	0,750	0,555	0,315	0,151
6	45	48	0,208	0,762	0,565	0,335	0,181
7	50	45	0,222	0,775	0,580	0,350	0,190
8	55	40	0,250	0,790	0,585	0,365	0,198
9	60	36	0,278	0,802	0,592	0,382	0,205

Tableau 2

Les valeurs R_f pour $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ et $BaCl_2$ en fonction du gradient de température.
Éluant: $CH_3OH + HCl$ ($d = 1,19$) + H_2O (80 : 10 : 10 v/v), papier Whatman no. 1, développement ascendant

No.	Temp. (C)		Durée (τ) (min) ($h =$ 10cm)	$V_m = \frac{h}{\tau} = \frac{10}{\tau}$ (cm/min)	Grad. t (°C/cm)	R_f			
	t_f	t_c				Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	20	20	69	0,144	-	0,720	0,475	0,241	0,101
2	20	25	71	0,139	0,42	0,731	0,480	0,243	0,099
3	20	30	73	0,137	0,83	0,743	0,485	0,245	0,100
4	20	35	74	0,136	1,25	0,765	0,488	0,250	0,102
5	20	40	77	0,130	1,66	0,792	0,495	0,259	0,101
6	20	45	79	0,127	2,08	0,825	0,506	0,260	0,101
7	20	50	81	0,123	2,50	0,850	0,524	0,274	0,098
8	20	55	86	0,116	2,91	0,876	0,575	0,285	0,101
9	20	60	90	0,111	3,33	0,907	0,630	0,300	0,101

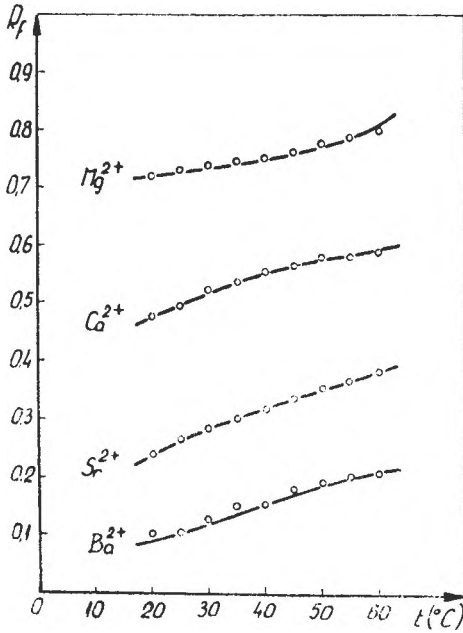


Fig. 1. Variation des valeurs R_f avec la température.

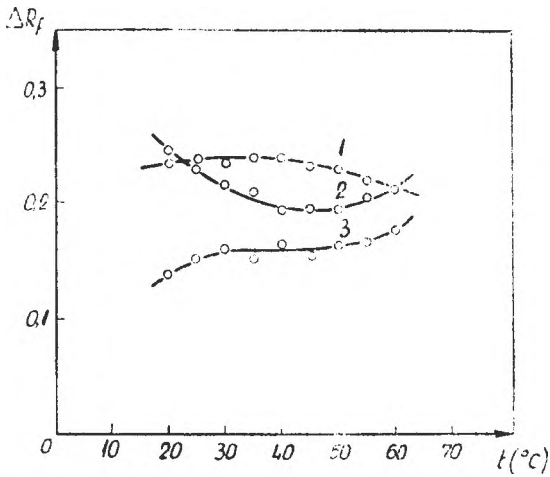


Fig. 2. Variation des valeurs ΔR_f avec la température.

1. $R_f^{Mg^{2+}} - R_f^{Ca^{2+}}$; 2. $R_f^{Ca^{2+}} - R_f^{Sr^{2+}}$; 3. $R_f^{Sr^{2+}} - R_f^{Ba^{2+}}$

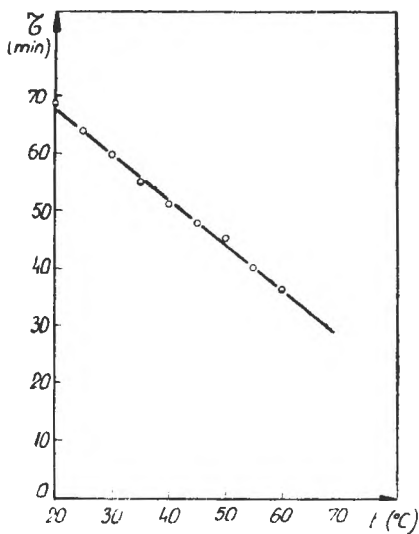


Fig. 3. Le temps nécessaire à l'ascension de l'éluant à une hauteur $h = 10$ cm, fonction de la température.

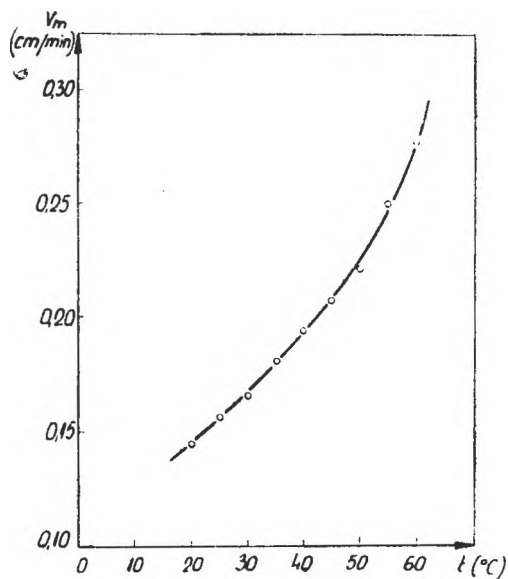


Fig. 4. La vitesse moyenne du déplacement de l'éluant pour la distance $h = 10$ cm, fonction de la température

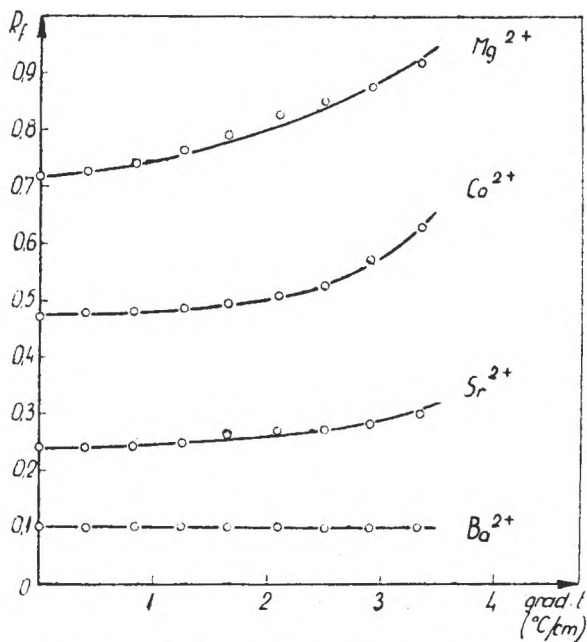


Fig. 5. Variation des valeurs R_f avec le gradient de température.

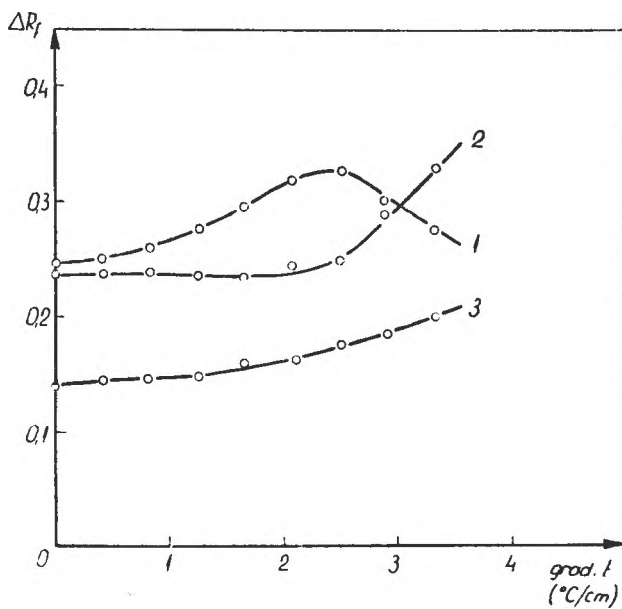


Fig. 6. Variation des valeurs ΔR avec le gradient de température.

1. $R_f^{\text{Mg}^{2+}} - R_f^{\text{Ca}^{2+}}$; 2. $R_f^{\text{Ca}^{2+}} - R_f^{\text{Sr}^{2+}}$; 3. $R_f^{\text{Sr}^{2+}} - R_f^{\text{Ba}^{2+}}$.

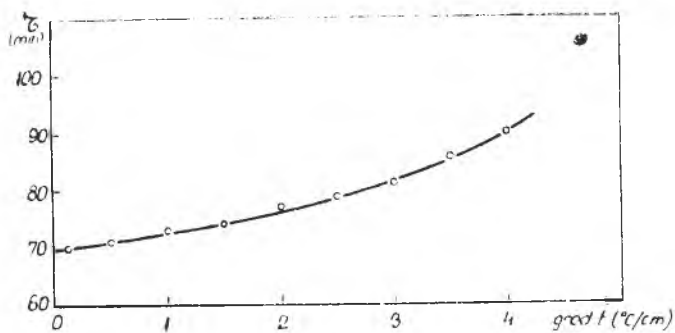


Fig. 7. Le temps nécessaire à l'ascension de l'éluant sur une distance $h = 10$ cm, fonction du gradient de température.

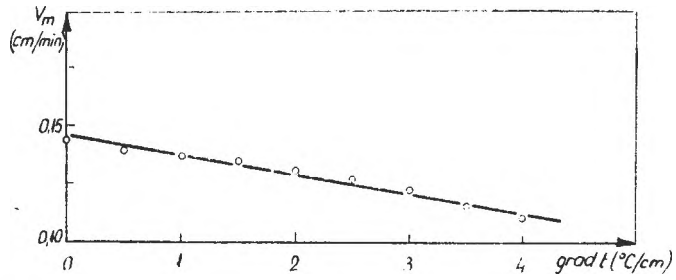


Fig. 8. Vitesse moyenne d'ascension de l'éluant, fonction du gradient de température (pour une distance $h = 10$ cm).

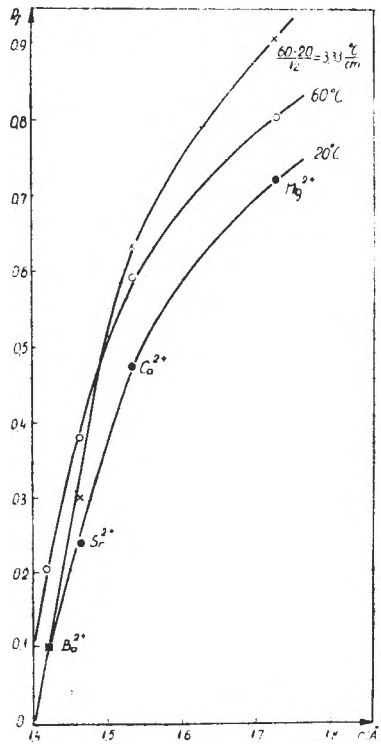


Fig. 9 Dépendance des valeurs R_f du rayon des ions hydratés

Discussion des résultats et conclusions. Les résultats obtenus par l'étude de la variation des valeurs R_f avec la température (tableau 1) sont conformes à ceux obtenus par G. S o m m e r [4], qui a utilisé, à la différence de nous-mêmes, le papier chromatographique Schleicher—Schüll 2034 b.

L'analyse des résultats (tableau 1) et la figure γ_1 permettent de constater que la simple augmentation de la température détermine l'accroissement des valeurs R_f . Mais cette augmentation de la température ne réalise pas une meilleure séparation des métaux alcalino-terreux qu'à la température habituelle (20°C). Ceci ressort du fait que les ΔR_f entre les valeurs R_f pour $Mg^{2+}-Ca^{2+}$, $Ca^{2+}-Sr^{2+}$ et $Sr^{2+}-Ba^{2+}$ sont à peu près les mêmes à 20°C qu'à 60°C (figure 2).

En analysant les résultats obtenus par développement en gradient de température (tableau 1 et figure 5), on constate une augmentation différentielle des valeurs R_f pour les ions séparés. Ce sont justement ces différentes variations des valeurs R_f avec l'augmentation du gradient de température qui déterminent une différenciation considérable entre les valeurs R_f obtenues pour les quatre cations à déterminer. Ainsi, ΔR_f pour $Mg^{2+}-Cu^{2+}$, $Ca^{2+}-Sr^{2+}$ et $Sr^{2+}-Ba^{2+}$ augmentent en même temps avec le gradient de température (fig.6).

L'effet du gradient de température est donc supérieur à la simple augmentation de la température.

Si on représente par un graphique (fig.9) les valeurs R_f de cette série prise en fonction des valeurs du rayon de l'ion hydraté, d'après [5] on constate que l'ion du plus grand rayon a aussi la valeur R_f la plus grande. Ce fait est facile à comprendre, parce que la solubilité diminue en groupe avec la diminution du rayon de l'ion hydraté, et nous pouvons admettre qu'il arrive la même chose dans le cas présent.

La valeur R_f se définit par la relation: $R_f = \frac{1}{1 + \alpha k}$, où k est le rapport entre la section de la phase stationnaire et de la phase mobile et est constant pour tous les ions de la série. Le coefficient de répartition α est le rapport entre la concentration de la substance dissoute à la phase stationnaire et la concentration de la substance dissoute à la phase mobile. Ainsi les sels de magnésium ont une plus grande solubilité dans la phase mobile que ceux de calcium, strontium et baryum, c'est à dire qu'avec un α faible, ils ont un R_f plus grand.

Des différences apparaissent aussi entre le développement isotherme et en gradient de température aussi en ce qui concerne la vitesse de migration de l'éluant. Ainsi que l'on observe sur le tableau 1 et la fig.3, le temps nécessaire pour que l'éluant se déplace sur une distance de 10 cm diminue linéairement avec la hausse de la température selon une équation de la forme:

$$\tau = a - b(t - 20^\circ)$$

dans laquelle τ représente le temps (en minutes) nécessaire pour que l'éluant parcoure une distance de 10 cm entre le start et le front, à la température $t(^{\circ}\text{C})$; $a = 68$, $b = 0,80$.

La vitesse moyenne V_m calculée pour une distance de 10 cm (tableau 1 et figure 4), d'après la relation: $V_m = \frac{10}{6} \left(\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right)$ augmente avec la température t ainsi qu'il est consigné dans le tableau 1 et la figure 4, selon une équation de la forme:

$$V_m = \frac{10}{a - b(t - 20^{\circ})}$$

Quant au développement en gradient de température, comme on le voit sur le tableau 2 et la figure 8, la vitesse moyenne V_m , calculée pour une hauteur de 10 cm, diminue linéairement avec le gradient de température selon une relation de la forme:

$$V_m = c - d \cdot \text{grad}.t \quad (c = 0,145, \quad d = 0,01)$$

et le temps nécessaire pour que l'éluant se déplace sur une distance de 10 cm, augmente avec le gradient de température d'après une relation de la forme:

$$V_m = \frac{10}{\tau} = c - d \cdot \text{grad}.t,$$

d'où

$$\tau = \frac{10}{c - d \cdot \text{grad} \cdot t}$$

Les constantes a , b , c et d ont été déterminées graphiquement sur les figures 3 et 8.

(Manuscrit reçu le 9 mars 1966)

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et S. Gocan, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **7**, 99 (1962).
2. C. Liteanu et S. Gocan, Rev. Chim. Acad. **7**, 1041 (1962).
3. C. Liteanu et S. Gocan, Rev. Roumaine Chim., **9**, 651 (1964).
4. G. Sommer, Z. analyt. Chem. **147**, 651 (1955).
5. E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, London, New York, Paris, 1957, p. 832.

TERMOCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE (VIII)

Separarea metalelor alcalino-pămîntoase

(R e z u m a t)

S-a studiat variația valorilor R_f la separarea metalelor alcalino-pămîntoase în dezvoltant: alcool-metilic, HCl ($d = 1,19$), apă (v/v 80 :10 :10), pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 1, după metoda ascendentă în gradient de temperatură. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute la dezvoltarea ascendentă și izotermă din care rezultă că în gradient de temperatură se obține o separare mai bună.

Deosebiri între dezvoltarea izotermă și în gradient de temperatură apar și în ceea ce privește viteza de migrare a eluentului. Viteza medie V_m de ascensiune a eluentului pentru o înălțime de 10 cm crește cu temperatura t după o ecuație stabilită empiric, de forma:

$$V_m = \frac{10}{a - bt}$$

iar pentru gradientul de temperatură are forma:

$$V_m = c - d \cdot \text{grad} \cdot t$$

Constantele a , b , c și d au fost determinate pe cale grafică.

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ (VIII)

Отделение щёлочно-земельных металлов

(Р е з ю м е)

Изучалось изменение значений R_f при отделении щёлочно-земельных металлов в проявителе: метиловом спирте, HCl ($d=1,19$) и воде (v/v 80:10:10) на хроматографической бумаге Whatman № 1 по восходящему методу в температурном градиенте. Результаты были сравнены с полученными при восходящем и изотермическом проявлении. Они показывают, что в температурном градиенте отделение лучше.

Появляются различия между изотермическим проявлением и проявлением в температурном градиенте и в отношении скорости миграции элюента. Средняя скорость подъёма V_m элюента на высоту 10 см повышается с температурой t , по эмпирически установленному уравнению типа:

$$V_m = \frac{10}{a - b \cdot t}$$

а для температурного градиента имеет форму:

$$V_m = c - d \cdot \text{град} \cdot t$$

Константы a , b , c и d были определены графически.

ON THE CONDENSATION OF *o*-PHENYLENEDIAMINE WITH *o*-NITROBENZYL CHLORIDE

by

ILEANA GANEA and RUXANDRA ȚĂBANU

On heating an ethanolic solution of equimolecular amounts of *o*-nitrobenzyl chloride (I) and *o*-phenylenediamine (II), Paal and Kromschroder [1] obtained a red, crystalline substance melting at 115°, which was suggested to be the *N*-(*o*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IIIa).

The re-investigation of this reaction, under the given conditions, led us to two products, separated by a solubility difference in ethanol. The less soluble one crystallized in yellow needles with m.p. 130°. In contact with the ethanolic solution these crystals changed their aspect and passed in orange prisms, exhibiting nearly the same m.p.; in acetic acid the same dimorphism was observed. To this product we ascribed the formula of the *N,N*-di(*o*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IVa).

The more soluble compound, which crystallized from the ethanolic solution after reducing to a small volume, was obtained in form of orange crystals melting at 103°. We considered that this product was the actual *N*-(*o*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IIIa).

The structures of these condensation products were proved as follows:

In the infrared spectrum of compound IVa, two sharp bands located at 3387 and 3330 cm^{-1} were observed, corresponding to the asymmetrical and symmetrical stretching vibrations of a primary amino group. Compound IIIa exhibited an infrared spectrum containing — besides the two characteristic stretching vibrations of the NH_2 group, located nearly at the same frequencies as the preceding compound namely at 3392 and 3332 cm^{-1} — an additional band at about 3413 cm^{-1} pointing to the presence of a secondary amino group.

Compound IVa exhibited the isonitril reaction and showed two mobile hydrogen atoms in the Zerewitinoff test. Treatment with acetyl chloride in dry pyridine afforded a monoacetylated compound (IVb). In boiling acetic anhydride, compound IVa yielded the same monoacetyl derivative IVb, together with two new substances, probably condensation products, whose structure was not investigated.

By reduction with hydrazine hydrate and Ni catalyst (prepared from nickel formiate [2]), compound IVa gave rise to N,N-di(o'-aminobenzyl)-o-phenylenediamine (Va), which could be converted with acetyl chloride in pyridine into the corresponding triacetylated compound Vb. In this case acetylation with acetic anhydride afforded a presumed condensation product, whose structure was not established.

The isonitril reaction was also positive with compound IIIa. By acetylation it provided a diacetyl derivative IIIb. Reduction of IIIa yielded a triamine (VIa), affording subsequently the corresponding triacetyl derivative VIb.

It is to be emphasized that the purity of the starting substances had a decisive role in the separation of the two reaction products. With an insufficiently purified o-nitrobenzyl chloride (I), important amounts of resinous materials were obtained, and the two condensation products, IIIa and IVa, were isolables only as mixtures melting at about 115°, *i.e.* around the temperature reported by P a a l and K r o m s c h r ö d e r [1] as being the m.p. of their condensation product (*vide supra*).

To prove in this reaction the apparition of the asymmetrically disubstituted product of o-phenylenediamine as well we thought that the extension of this reaction to the 4 brominated o-phenylenediamine (VII) would be a necessary completion of our investigation. The latter was prepared with a high yield from 4-bromo-2-nitro-acetanilide by reduction with hydrazine hydrate and Ni catalyst.

The condensation of equimolecular amounts of 4-bromo-2-amino-aniline (VII) and o-nitrobenzyl chloride (I) in boiling ethanol gave rise to the 5-bromo-2-amino-N,N-di(o-nitrobenzyl)-aniline (VIII). In the infrared spectrum of this compound both characteristic stretching vibrations of the NH₂ group could be identified; they were observed at 3400 and 3344 cm⁻¹, that is slightly higher than those of compound IVa. The presence of the primary amino group in compound (VIII) was also substantiated by the positive isonitril test.

acetic acid. Light yellow needles, melting at 129–130°. By storage in ethanolic or acetic solution, conversion in orange prisms melting at 133–134° took place.

$C_{20}H_{18}N_4O_4$ (378.2) *Calcd.*: C, 63.47; H, 4.80; N, 14.82

Found C, 63.90; H, 5.00; N, 14.97

M.w.: 385 (Rast, in camphor).

Hydrochloride:

$C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_4$ (451.1) *Calcd.*: N, 12.42; *Found*: N, 12.72

N_1, N_1 -di(*o*-nitrobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (IVb).

Acetyl chloride (2 ml) was added gradually to a cooled solution of 1 g of IVa in 10 ml of dry pyridine. It was allowed to stand overnight at room temperature, then it was poured in ice-water acidulated with H_2SO_4 , and worked up in the usual manner. Yellow crystals from ethanol. M.p. 173°.

$C_{22}H_{20}N_4O_5$ (420.2) *Calcd.*: C, 62.83; H, 4.80; N, 13.34

Found: C, 63.24; H, 4.52; N, 13.40.

Substance IVa refluxed for 10 minutes, or heated on a steam bath for 1 hour, with a large excess of acetic anhydride afforded, after pouring in water, a mixture of two unknown substances. Compound IVb was obtained from the acetic mother liquor by alkaliying with Na_2CO_3 , and recrystallization from ethanol. M.p. 173°; no depression when mixed with a sample prepared as above.

N-(*o*-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IIIa).

The ethanolic mother liquor, which remained after the isolation of compound IV a (*vide supra*) was reduced to a small volume. Substance III a precipitated as brick-red crystals. Yield: 8 g. M.p. 103–104°, from benzine.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ (243.1) *Calcd.*: C, 64.16; H, 5.39; N, 17.28

Found: C, 64.49; H, 4.99; N, 17.08.

M.w.: 225° (Rast, in camphor).

Hydrochloride

$C_{13}H_{15}Cl_2N_3O_2$ (316.2) *Calcd.*: N, 14.69;

Found: N, 14.95.

N_1 -(*o*-nitrobenzyl)- N_1, N_2 -diacetyl-*o*-phenylenediamine (IIIb).

One part of compound III a was refluxed in ten parts acetic anhydride. The solution was poured in water, and the precipitate recrystallized from ethanol. Colourless needles melting at 174°.

$C_{17}H_{17}N_3O_4$ (327.1) *Calcd.*: C, 62.35; H, 5.24; N, 12.84

Found: C, 62.81; H, 5.01; N, 13.02

N, N-di(*o*-aminobenzyl)-*o*-phenylenediamine (Va).

To a suspension of 1 g of compound IV a in 15 ml of ethanol were added 1 ml of hydrazine hydrate and some milligrams of nickel prepared from nickel formate. The reaction was first conducted at the room temperature; a gentle heating at the beginning in order to start the reduction was sometimes necessary. The reaction was then completed by heating on a steam bath. The whole process lasted 3–4 hours. The solution was then filtered, reduced *in vacuo* to a small volume, and the residue dried and recrystallized from ethanol or benzine. Colourless crystals melting at 133–134°.

$C_{20}H_{22}N_4$ (318.2) *Calcd.*: C, 75.43; H, 6.97; N, 17.61

Found: C, 75.84; H, 7.26; N, 17.75.

N_1, N_1 -(*o*-acetylaminobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (Vb).

The reaction was carried out with acetyl chloride in pyridine as described in the case of compound IV b. The solution was poured in water, alkaliified, and allowed to stand several days. The precipitate was filtered, and recrystallized from xylene. Colourless crystals melting at 225°.

$C_{26}H_{28}N_4O_3$ (444.2) *Calcd.*: C, 70.23; H, 6.35; N, 12.61

Found: C, 70.36; H, 6.53; N, 12.35

N-(*o*'-aminobenzil)-*o*-phenylenediamine (VIa).

The reduction of compound III a was carried out as in the case of compound Va. Colourless crystals from benzine. M.p. 99°.

$C_{13}H_{15}N_3$ (213.1) *Calcd.*: C, 73.19; H, 7.26; N, 19.72

Found: C, 73.05; H, 7.23; N, 19.65

*N*₁-(*o*'-acetylaminobenzil)-*N*₂-diacetyl-*o*-phenylenediamine (VIb).

Compound VI a was refluxed with acetic anhydride. Colourless needles from ethanol M.p. 175°.

$C_{19}H_{21}N_3O_3$ (339.2) *Calcd.*: N, 12.39

Found: N, 12.39

4-Bromo-2-amino-*N*₁,*N*₁-di(*o*-nitrobenzil)-aniline (VIII).

A solution of 1.5 g of 4-bromo-2-amino-aniline (VII) and 1.5 g of *o*-nitrobenzil chloride (I) in 10 ml of ethanol was refluxed for 2 hours. The precipitate formed after cooling was filtered, suspended in aqueous ethanol (50%), and neutralized with ammonia. The precipitate was then filtered, dried, and recrystallized from benzene. Orange needles melting at 165°.

$C_{20}H_{17}BrN_4O_4$ (457.1) *Calcd.*: C, 52.51; H, 3.75; Br, 17.48; N, 12.25

Found: C, 52.44; H, 4.45; Br, 18.22; N, 12.20

Acknowledgment. The authors wish to thank Professor Alex. Silberg for encouragement and many stimulating discussions.

(Received March 9, 1966)

REFERENCES

1. C. Paal and J. Kromschöder, *J. prakt. Chem.* **54**, 258 (1896).
2. P. Allisson, I. L. Comte and H. E. Fierz-David, *Chem. Zentr.* **1**, 505 (1952).

CONSIDERAȚII ASUPRA REACȚIEI DE CONDENSARE DINTRE CLORURA DE O-NITROBENZIL ȘI O-FENILENDIAMINĂ

(Rezumat)

Prin reacția de condensare a clorurii de *o*-nitrobenzil (I) cu *o*-fenilendiamina (II), spre deosebire de indicațiile din literatură, apar doi produși: *N,N*-di(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (IVa) și *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (IIIa).

Constituția acestor produși a fost determinată prin: efectuarea unor analize spectrale în IR, formare de acetil derivați (IVb și IIIb), reducere la poliaminele respective (Va și VIa) și obținere de poli acetil derivați ai acestora (Vb și VIb).

Dacă în această reacție se pleacă de la 4-brom-2-aminoanilina (VII), rezultă ca unic produs de condensare: 5-brom-2-amino-di(*o*-nitrobenzil)-anilina (VIII)

СООБРАЖЕНИЯ О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ МЕЖДУ О-НИТРОБЕНЗИЛ-
ВЫМ ХЛОРИДОМ И О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

(Р е з ю м е)

Реакцией конденсации о-нитробензильвого хлорида (I) с о-фенилендиамином (II), в отличие от указаний, данных в литературе, появляются два продукта: N,N-ди(o'-нитробензил)-о-фенилендиамин (IVa) и N-(o-нитробензил)-о-фенилендиамин (IIIa).

Состав этих продуктов был определён произведением анализов в ИК области, образованием ацетилпроизводных (IV б и III б), восстановлением до соответствующих полиаминов (Va и VI а) и получением ацетилпроизводных полюсов (V б и VI б) последних.

Если в этой реакции исходим из 4-бром-2-аминанилина (VII), получается как единый продукт конденсации 5-бром-2-амино-ди(o-нитробензил)-анилин (VIII).

BENZIMIDAZOLE RING CLOSURE REACTIONS

by

ILEANA GANEA and RUXANDRA ȚĂRANU

In this paper we wish to report the preparation of new benzimidazoles possessing *o*-nitrobenzyl and *o*-aminobenzyl radicals, respectively, as substituents. The transformations described here were carried out with *o*-nitrobenzyl chloride (I) and certain *o*-phenylenediamine derivatives as starting substances, whose reduction and condensation with subsequent cyclization afforded the desired heterocyclic compounds.

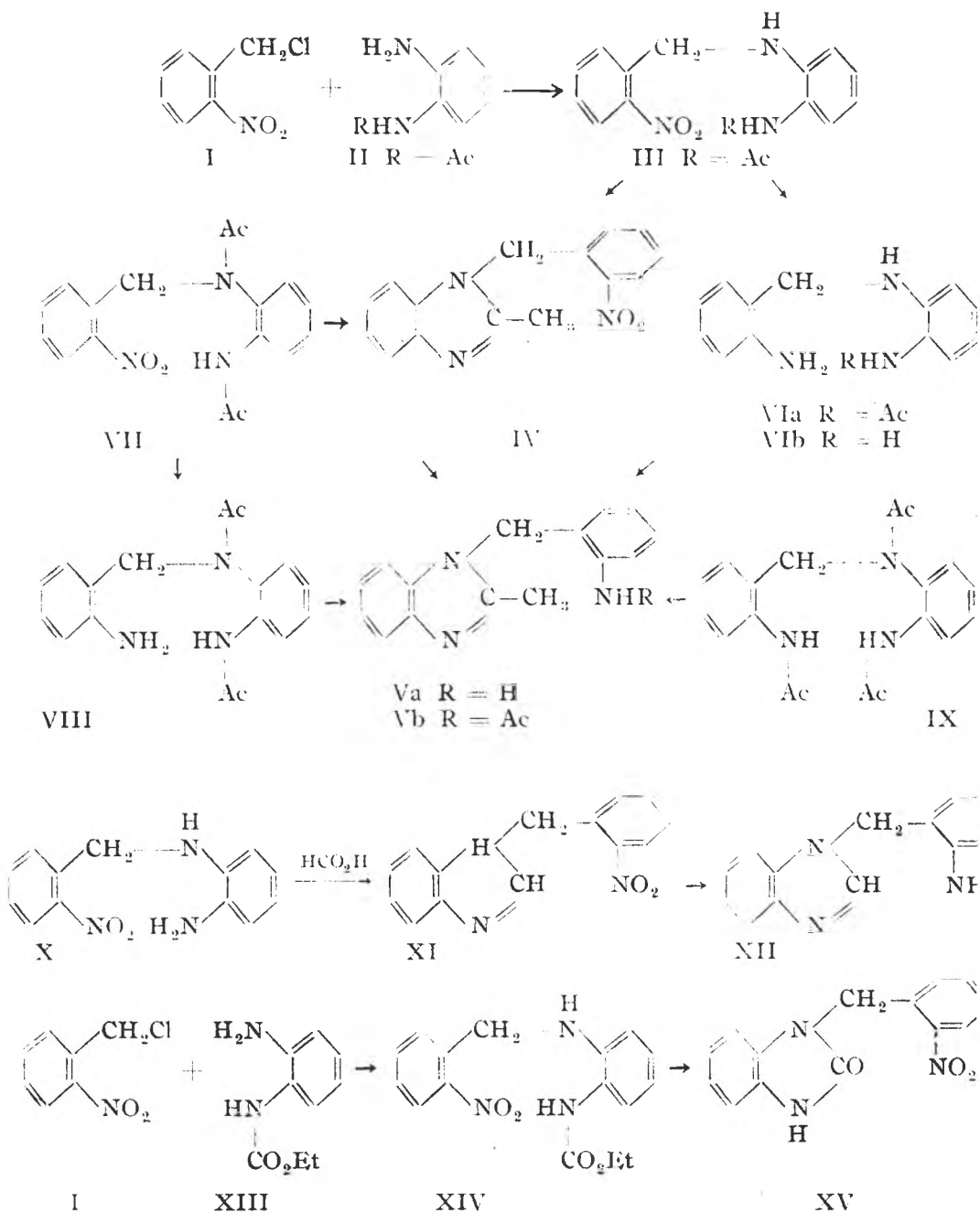
In order to avoid the formation of *N,N*-di(*o*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine, which is the main product when *o*-nitrobenzyl chloride (I) is condensed with *o*-phenylenediamine [1], the latter was used in monoacetylated and monocathylated form, respectively.

Condensation of *o*-aminoacetanilide (II) with *o*-nitrobenzyl-chloride (I) yielded N_1 -(*o*'-nitrobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (III) which by refluxing with HCl, underwent a cyclization leading to 1-(*o*-nitrobenzyl)-2-methylbenzimidazole (IV). The structure of the latter was not contradicted by the infrared data. Its reduction resulted in the formation of 1-(*o*-aminobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (Va), which was characterized by conversion into the corresponding acetyl derivative Vb.

Compounds IV and Va could also be obtained from other derivatives of *N*-(*o*'-nitrobenzyl)- and *N*-(*o*'-aminobenzyl)-*o*-phenylenediamine. These transformations were carried out as follows:

Reduction of N_1 -(*o*'-nitrobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (III) afforded the corresponding amino compound VIa which, by refluxing with HCl, underwent a cyclization leading to the benzimidazole derivative Va.

Under the same conditions, the diacetyl derivative of *N*-(*o*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (VII), prepared previously [1], could be cyclized to the benzimidazole derivative IV. Cyclization of N_1 -(*o*'-aminobenzyl)- N_1,N_2 -diacetyl-*o*-phenylenediamine (VIII), obtained from VII by reduction, gave rise to compound Va.



On the other hand, the triacetyl derivative of *o*'-aminobenzyl-*o*-phenylenediamine (IX), prepared previously [1], could be converted by cyclization and desacetylation into the same heterocyclic compound Va.

We mention that the mono- and the diacetyl derivatives VIa and VIII, prepared on the occasion of the above quoted transformations, together with the triacetyl derivative IX, described in the previous paper [1], completely characterize the structure of the *o*'-aminobenzyl-*o*-phenylenediamine (VIb).

Formilation of *o*'-nitrobenzyl-*o*-phenylenediamine, by refluxing with formic acid, resulted in the benzimidazole ring closure leading to 1-(*o*-nitrobenzyl)-benzimidazole (XI); the possible occurrence of the latter had already been reported by Paal and Kromschroder [2], but they were not able to isolate it as a pure substance. By reduction, compound XI yielded the corresponding amine XII.

All the above quoted reductions of aromatic nitro compounds, leading to the corresponding amines, were carried out with hydrazine hydrate in ethanolic solution, using a Ni catalyst prepared from nickel formiate. These conditions enabled us to obtain very pure and easily separable amines, having high yields.

Condensation of *o*-nitrobenzyl chloride (I) with *o*-amino-phenylurethane (XIII) afforded N_1 -(*o*-nitrobenzyl)- N_2 -carbethoxy-*o*-phenylenediamine (XIV). By cyclization with aqueous HCl, this could be converted into 1-(*o*'-nitrobenzyl)-benzimidazoline-2-one (XV).

Experimental.*

N-(*o*'-nitrobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (III).

o-Nitrobenzyl chloride (I) (3.4 g) and *N*-acetyl-*o*-phenylenediamine (II) (3 g) were refluxed for 4 hours in 100 ml of ethanol. Half of the solvent was then removed and the precipitate filtered and recrystallized from ethanol. Light yellow crystals, m.p. 162°. Yield: 2.5 g.

The same substance III was obtained by heating a homogeneous mixture of I and II at 80° for 2 hours.

$C_{16}H_{15}N_3O_3$ (285.3) *Calcd.*: C, 63.14; H, 5.29; N, 14.73

Found: C, 62.74; H, 5.57; N, 14.95

1-(*o*-Nitrobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (IV).

a) Compound III (1 g) was treated with 20 ml of aqueous HCl 1:1 and refluxed for 1/2 hour. The solvent was nearly fully removed and then neutralized with $NaHCO_3$. The yellow product was filtered, dried, and recrystallized from benzene. M.p. 119°.

b) From VII, under the same conditions as above.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267.3) *Calcd.*: C, 67.40; H, 4.90; N, 15.72

Found: C, 67.84; H, 5.25; N, 15.60

Mw. 251 (Rast in camphor)

N_1 -(*o*'-aminobenzyl)- N_2 -acetyl-*o*-phenylenediamine (VIa).

To a warm solution of 1 g of III in 10 ml of ethanol, 1 ml of hydrazine hydrate and some milligrams of Ni catalyst prepared from Ni-formiate were added. It was allowed

* The elemental analyses were performed in the Analytical Laboratories of Babeş-Bolyai University and Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj. The infrared measurements were carried out in the spectral laboratory of the Academy.

to react at first without heating and then refluxed on a steam bath. The reduction lasted about 4 hours. The solution was filtered, reduced to dryness, and recrystallized from benzene. M.p. 160–161°.

$C_{16}H_{17}N_3O$ (255.3) *Calcd.*: N, 16.46 *Found*: N, 16.79

N_1,N_2 -Diacetyl- N_1 -(*o*-aminobenzyl)-*o*-phenylenediamine (VIII).

By reduction of VII under the conditions described above for VIa. M.p. 142–143° (from ethanol).

$C_{17}H_{19}N_3O_2$ (297.3) *Calcd.*: N, 14.14 *Found*: N, 14.21

1-(*o*-Aminobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (Va).

a) By reduction of IV with hydrazine hydrate and Ni, as described above.

b) From compounds VIa, VIII and IX, respectively, by hydrolysis with aqueous HCl 1:1, under the conditions described in the case of compound IV (*vide supra*).

The compound Va was purified by recrystallization from ethanol. Colourless crystals, m.p. 160°.

$C_{15}H_{15}N_3$ (237.3) *Calcd.*: N, 17.72 *Found*: N, 17.89

1-(*o*-Acetylaminobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (Vb).

Compound Va (0.2 g) was refluxed with 2 ml of acetic anhydride for 5 minutes. The solution was poured in cold water, the precipitate filtered and recrystallized from aqueous ethanol. Colourless crystals, m.p. 124–125°.

$C_{17}H_{17}N_3O$ (279.3) *Calcd.*: N, 15.05 *Found*: N, 15.06

1-(*o*-Nitrobenzyl)-benzimidazole (XI).

Compound X (1 g) was refluxed for some minutes in 10 ml of formic acid. The solution was poured into cold water and alkalized. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol. Colourless needles, m.p. 161–162° (decomp.).

$C_{14}H_{11}N_3O_2$ (253.3) *Calcd.*: N, 16.60 *Found*: N, 16.89

1-(*o*-Aminobenzyl)-benzimidazole (XII).

From compound XI by reduction with hydrazine hydrate and Ni, under the conditions given for substance VIa (*vide supra*). The amine XII was recrystallized from ethanol. Light pinkish crystals, m.p. 168°.

$C_{14}H_{13}N_3$ (223.3) *Calcd.*: N, 18.83 *Found*: N, 18.71

N_1 -(*o*-Nitrobenzyl)- N_2 -carbethoxy-*o*-phenylenediamine (XIV).

A homogeneous mixture of 0.9 g of *N*-*o*-aminophenyl-urethane (XIII) and 1 g of *o*-nitrobenzyl chloride (I) was heated for 2 hours at 80–85°. The crude product was treated with ethanol and the insoluble XIII-hydrochloride was removed by filtration. The filtrate was alkalized to pH 7–8 and reduced to a small volume. The precipitate was filtered and recrystallized twice from ethanol. Yellow needles, m.p. 106°.

$C_{16}H_{17}N_3O_4$ (315.3) *Calcd.*: N, 13.33 *Found*: 13.56

1-(*o*-Nitrobenzyl)-benzimidazole-2-one (XV).

Compound XIV (0.3 g) was refluxed for 6 hours with 20 ml of ethanolic HCl 1:1. The reaction product was poured into 100 ml of cold water, the precipitate filtered and recrystallized twice from ethanol. M.p. 231–232°.

$C_{14}H_{11}N_3O_3$ (269.3) *Calcd.*: N, 15.61 *Found*: N, 15.55

Acknowledgment. The authors wish to thank Professor Alex. Silberg for encouragement and many stimulating discussions.

(Received March 9, 1966)

REFERENCES

1. I. Ganea and R. Tăranu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, *Chemia*, f. 2/1966, preceding paper.
2. C. Paal and J. Kromschöder, J. prakt. Chem. **54**, 258 (1896).

REAȚII CU ÎNCHIDEREA CICLULUI BENZIMIDAZOLIC

(R e z u m a t)

Condensînd clorura de o-nitrobenzil (I) cu N-acetil-o-fenilendiamina (II) la N_1 -(o'-nitrobenzil)- N_2 -acetil-o-fenilendiamina (III), prin intermediul 1-(o-nitrobenzil)-2-metil-benzimidazolului (IV), s-a preparat 1-(o-aminobenzil)-2-metil-benzimidazolul (Va). Același aminobenzil-benzimidazol (Va), a fost obținut și de la: N_1 -(o'-aminobenzil)- N_2 -acetil-o-fenilendiamina (VIa), N_1 -(o'-aminobenzil)- N_1, N_2 -diacetil-o-fenilendiamina (VIII) și o'-aminobenzil-o-fenilendiamina triacetilată (IX).

Prin formilarea N-(o'-nitrobenzil)-o-fenilendiaminei (X) a rezultat 1-(o-nitrobenzil)-benzimidazolul XI, redus la amina corespunzătoare (XII).

Condensînd clorura de o-nitrobenzil (I) cu N-o-aminofenil-uretan (XIII), se obține după ciclizare, 1-(o-nitrobenzil)-benzimidazolin-2-ona (XV).

РЕАКЦИИ С ЗАКРЫТИЕМ БЕНЗИМИДАЗОЛИЧЕСКОГО ЦИКЛА

(Р е з ю м е)

Путем конденсации о-нитробензилового хлорида (I) с N-ацетил-о-фенилендиаминном (II) при N_1 -(o'-нитробензил)- N_2 -ацетил-о-фенилендиамине (III), посредством 1-(o-нитробензил)-2-метилбензимидазола (IV), был получен 1-(o-аминобензил)-2-метилбензимидазол (Va). Тот же аминобензил-бензимидазол (Va) был получен и исходя из: N_1 -(o'-аминобензил)- N_2 -ацетил-о-фенилендиамина (VI a), N_1 -(o'-аминобензил)- N_1, N_2 -диацетил-о-фенилендиаминна (VIII) и триацетилированного о' аминобензил-о- фенилендиаминна (IX).

Посредством формилирования N-(o'-нитробензил)-о-фенилендиаминна (X) был получен 1-(o'-нитробензил)-бензимидазол XI, восстановленный до соответствующего аминна (XII).

При конденсации о-нитробензилового хлорида (I) с N-о-аминофенил-уретаном (XIII), получается после циклизации, 1-(o-нитробензил)-бензимидазолин-2-она (XV).

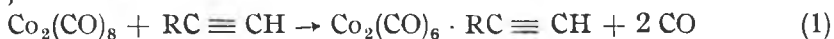
REAȚIILE CARBONILILOR METALICI (V)

Studiul cinetic al reacției dintre dicobaltoctacarbonil și derivații fenilacetilenei respectiv ai difenilacetilenei

de

NICOLAE ALMÁSI și MARGARETA DOMOKOS

Dicobaltoctacarbonilul reacționează cantitativ cu acetilenele [1] conform ecuației:



Cinetica acestei reacții a fost cercetată de către T i r p á k și col. [2], componentele acetilenice fiind hexina-1 și hexina-2, cu scopul de a descrie mecanismul reacției. A l m á s i și col. [3] studiază, cinetica aceleiași reacții în cazul acetilenil-carbinolilor cu structuri diferite, avînd ca scop principal obținerea unei relații între structura componentelor acetilenice și valorile ΔH^+ și ΔS^+ . Din valorile găsite s-au tras unele concluzii asupra caracterului reacției.

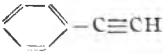
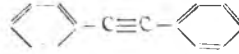
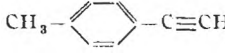
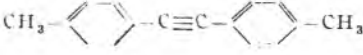

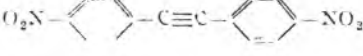
Tabelul 1. conține valorile căldurilor de activare a reacției dicobaltoctacarbonilului cu acetilenil-carbinoli și acetilenil-dioli [3]:

Tabel 1

Componenta acetilenică	ΔH^+ Kal/mol	Componenta acetilenică	ΔH^+
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	13,8	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	7,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	11,7	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \quad \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ / \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	13,72
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H} \quad \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$	11	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{HO} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \quad \text{H} \\ / \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$	18,85

Variația în sens invers a căldurilor de activare la cele două serii ne-a sugerat existența unei legături între valoarea lui ΔH^+ și efectul de hiperconjugare la combinațiile cu structură nesimetrică. Pentru a verifica justetea presupunerii noastre, am determinat căldurile de activare a reacției dintre $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ și derivații fenil, respectiv difenil-acetilenelor, substanțe clar caracterizate din punct de vedere electronic. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 2.

Tabel 2

Componenta acetilenică Seria 1	ΔH^+	Componenta acetilenică Seria 2	ΔH^+
	15,5		11,6
	18,7		16,5
	18,2		12,5

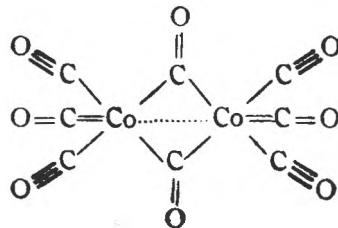
Din valorile găsite pentru ΔH^+ reiese că, în acest caz nu se mai observă o diferență în secvență la cele două serii. Presupunerea noastră anterioară în legătură cu apariția efectului de hiperconjugare la substanțele nesimetrice deci nu se confirmă [3].

La compararea rezultatelor experimentale se pot observa două particularități ale variației lui ΔH^+ la aceste substanțe:

- căldurile de activare ale reacției substanțelor simetrice sînt mai scăzute decît valorile căldurilor de activare ale substanțelor nesimetrice;
- atît la prima cît și la a doua serie, atît substituentul respingător (CH_3-) cît și substituentul atrăgător de electroni (NO_2-) mărește căldura de activare a reacției față de reacția cu fenil-acetilenă nesubstituită.

Această comportare nu este obișnuită la reacțiile de substituție. O explicație plauzibilă putem să găsim numai dacă examinăm atît structura substanțelor inițiale și finale cît și natura reacției.

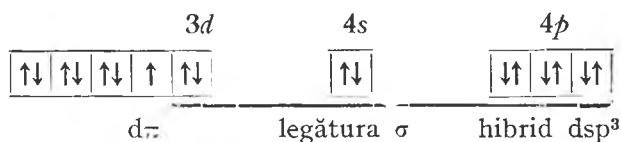
Dicobaltoctacarbonilul conform datelor spectroscopice are structura [4]:



în care două grupări carbonilice sînt așezate în punte. Fiecare atom de cobalt formează un hibrid dsp^3 , avînd structura unei bipiramide tringhiulare. Geometria întregii molecule [5] este dată în fig. 1.

Cei zece electroni corespunzători celor cinci legături σ (la fiecare atom de cobalt) provin în parte din cele trei grupări $:C:::O:$ (3×2 electroni), din cele două grupări CO carbonilice în puncte (cîte un electron pentru fiecare legătură carbon-cobalt), 2 electroni $4s$ (cîte unul pentru fiecare legătură carbon-cobalt) provenind de la cobalt.

Structura electronică a cobaltului în molecula dicobaltoctacarbonilului este deci :



Prin împerechiera electronilor $3d$ celibatari, cobaltul dobîndește configurația electronică stabilă a criptonului.

Structura geometrică a complexului format în urma reacției dicobaltoctacarbonilului cu difenilacetilena stabilită pe cale röntgenografică [6] este dată în fig. 2.

Cele două grupări CO carbonilice „în punte” sînt substituite de difenil-acetilenă, legătura C—C fiind așezată perpendicular și simetric față de linia Co—Co. O singură legătură acetilenă-cobalt înlocuiește cele două legături C—Co la formarea căreia au participat ambele elemente cu cîte un electron. Legătura σ acetilenă—Co se formează din perechea de electroni π ai acetilenei avînd rolul de donor, și orbitalul hibrid vacant al cobaltului avînd rolul de acceptor. Legătura π dintre acetilenă și cobalt, după C h a t t și col. [7] se formează în urma acoperirii orbitalilor $d\pi$ ai atomului de cobalt (donor) cu orbitalul de antilegătură π al acetilenei (acceptor). Cele două legături duble formate de acetilenă cu cei doi atomi de cobalt trebuie să fie perpendiculare una pe alta, ceea ce corespunde valorii găsite experimental pentru acest unghi. Autorul [6] presupune menținerea hibridizării dsp^3 (eventual d^2sp^3), geometria simplificată a substanței fiind dată de el în fig. 3.

În legătură cu această afirmație a autorului [6] trebuie observat că substituția are drept urmare scăderea numărului liganzilor de la 5 la 4, la ambii atomi de cobalt. Nu este verosimil ca cei patru liganzi să mențină hibridizarea d^2sp^3 sau dsp^3 . Avînd în vedere că la acești complecși acetilenici, spre deosebire de $Co_2(CO)_8$ toți electronii necesari formării legăturilor σ sînt puși la dispoziție de liganzi, este mult mai probabilă formarea unui hibrid sp^3 din atomul de cobalt excitat :

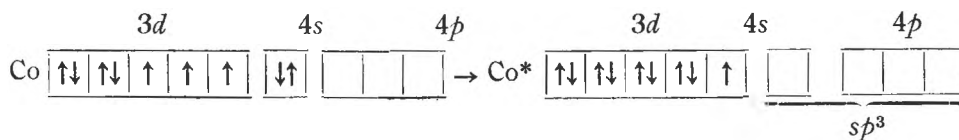




Fig. 1.



Fig. 3.

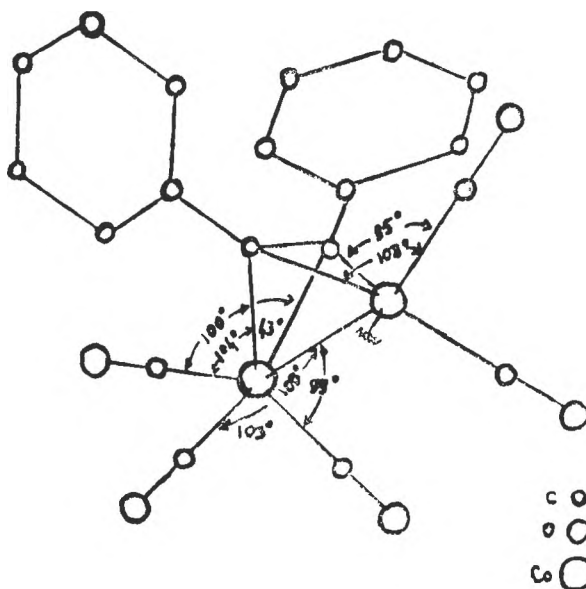


Fig. 2.

Valorile unghiurilor de valență ale cobaltului din fig. 2, într-adevăr sînt mai apropiate de unghiurile tetraedrice decît ale unei bipiramide triunghiulare.

Este de subliniat că, spre deosebire de legătura cobalt-carbon carbonilic în punte, a cărei simetrie nu permite formarea legăturii π , legătura cobalt-acetilenă (respectiv olefină), pe lîngă legătura σ , formează și legătura π . Avînd în vedere [8] că energia de legătură provine aproximativ în 50% din formarea legăturii duble, se înțelege de ce această reacție este cantitativă, avînd loc cu scădere considerabilă de entalpie liberă. Decurgerea completă a acestei reacții în comparație cu alte reacții de substituție ca de ex. :



care duc de obicei la un echilibru, arată că în cazul reacției dicobalt-octacarbonilului are loc o stabilizare deosebită a moleculei prin formarea legăturilor π în moleculă.

Indiferent de mecanismul reacției, variația căldurilor de activare în funcție de componenta acetilenică arată că, acestea participă la una din etapele lente ale reacției.

Variația căldurii de activare este o funcție a structurii electronice a componentei acetilenice. Cu cât structura electronică a acetilenei este mai adecvată pentru formarea legăturii dintre cobalt și acetilenă, cu atât ΔH^{\ddagger} este mai mic.

Valorile mai scăzute ale lui ΔH^{\ddagger} pentru reacția substanțelor din seria a doua arată că una din condițiile formării acestei legături este simetria densității electronice la componenta acetilenică. Pe de altă parte, faptul că atât substituenții respingători de electroni, cât și cei atrăgători de electroni măresc căldura de activare, arată că, pe lângă cerința de simetrie, mai există și condiția unei densități electronice „optime”. Trebuie avut în vedere că în acest caz legătura σ și legătura π se formează simultan. Dacă — din punctul de vedere al electronilor din care se formează legătura σ — considerăm că reacția este o substituție nucleofilă, atunci din punctul de vedere al formării legăturii π trebuie să considerăm că simultan reacția este și o substituție electrofilă. Substituentul de pe nucleu va avea efecte contrare asupra formării acestor legături, de aici apare existența unei densități electronice optime, care înseamnă de fapt un „compromis” între cele două procese electronice de natură contrară.

Pentru confirmarea acestor presupuneri sînt necesare date experimentale suplimentare. Rezultatele măsurătorilor noastre cinetice anterioare nu pot fi evaluate, avînd în vedere caracterul electronic mai puțin clar al substituenților de pe lângă gruparea acetilenică și efectul steric cinetic variabil la reacțiile acestor componente cu dimensiuni diferite.

Partea experimentală. Derivații acetileni au fost sintetizați pe baza datelor din literatură. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a fost obținut pe baza procedurii lui Marko și col. [9]. Determinările cinetice au fost efectuate cu un aparat automat descris de Bindăcz [10], modificat la sensibilitatea și dimensiunile cerute. Drept solvent a fost folosit xilenul, iar pentru nitroderivați nitrobenzenul. Modificarea cauzată de schimbul de solvent a fost luată în considerare prin introducerea unui factor de corecție. Căldurile de activare aparente au fost calculate din timpurile de înjumătățire a reacției la diferite temperaturi, avînd $\Delta H^{\ddagger} = E - RT$.

(Primit: 9 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. M. W. Sternberg, M. Greenfield, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markdy și J. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1475 (1954).
2. M. R. Tirpák, J. H. Wotiz și C. A. Hollingsworth, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4265 (1958).
3. M. Almási, L. Szabó, Șt. Farkas și T. Bota, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.* **VIII**, 496 (1960).
4. J. W. Cable, R. S. Nyholm și R. K. Sheline, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3373 (1954).
5. R. A. Friedel, J. Wender, S. L. Shufler și M. W. Sternberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3951 (1955).

6. W. G. Sly, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 18 (1959).
7. J. Chatt, și L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 2939 (1953).
8. H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, I. rusă, „MIR”, 1964, p. 33.
9. L. Marko, *Comunicare particulară*.
10. L. Bindácz, Stud. Univ. Babeş--Bolyai, Chem. **5**, 181 (1960).

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛ-КАРБОНИЛОВ (V)

Кинетическое исследование реакции между дикобальтоктакарбонилом и дериватами фенилацетиленов, соответственно дифенилацетиленов

(Резюме)

В работе были определены значения энтальпий активации для реакций дикобальтоктакарбонила с различными фенилацетиленами, соответственно с замещенными дифенилацетиленами. Полученные данные позволяют делать вывод, что для образования двойной связи ацетилен (олефин) — кобальт, необходимы следующие два условия электронной структуры ацетиленового компонента:

- симметрия ацетиленового компонента
- определенная „оптимальная” электронная плотность. Необходимость этих двух условий объясняется тем, что реакция включает два различных процесса, образование связи σ имеет характер нуклеофильного замещения, а образование связи π имеет характер электрофильного процесса.

Обсуждается электронная и геометрическая структура комплекса, образованного из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и ацетиленов.

THE REACTIONS OF METAL CARBONYLS (V)

The Kinetic Study of the Reaction of Dicobalt-Octacarbonyl with Substituted Phenyl and Diphenyl Acetylenes

(Summary)

The activation enthalpy values for the reactions of dicobalt-octacarbonyl with different substituted phenyl and diphenyl acetylenes were determined. From the obtained experimental data it can be concluded, that the formation of the acetylene (olefine)-cobalt double bond, puts the following two conditions for the electronic structure of the acetylenic compound:

- the symmetry of the acetylenic compound,
- an „optimal” electronic density.

These conditions can be explained by the simultaneity of two processes; a nucleophilic (σ bond formation) and an electrophilic substitution reaction (π bond formation).

The electronical and geometrical structure of the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ acetylenic complex is discussed.

DERIVAȚI AI FURANULUI (V)*

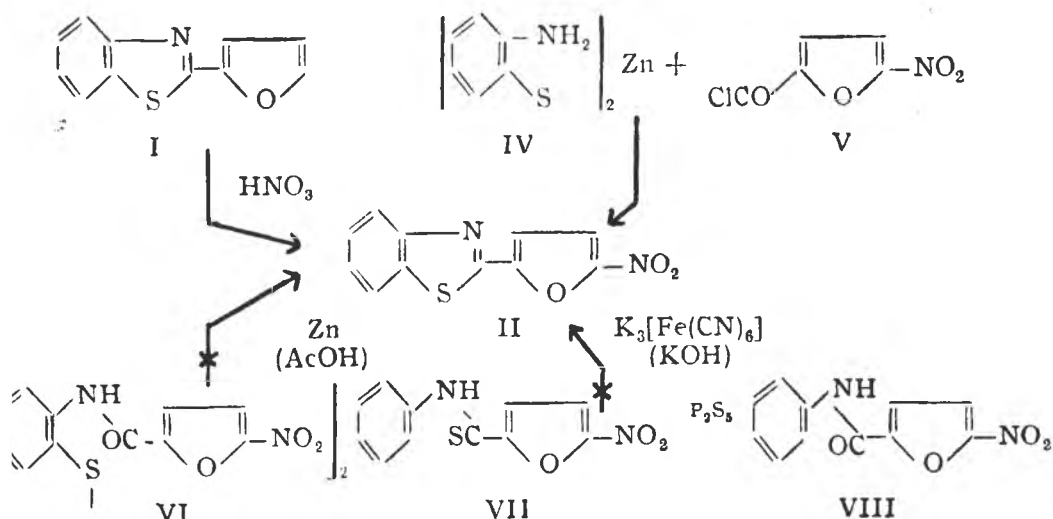
Unele observații privind prepararea 2-[5'-nitrofuril(2')]-benziazolului

de

VALER FĂRCĂȘAN și FLORICA PAIU

Într-o lucrare anterioară [2] s-a preparat pe o cale mai avantajoasă decît cele cunoscute în literatură 2-furil(2')-benziazolul (I), care, așa cum s-a putut constata în urma cercetărilor efectuate de M i r o n și R î p e a n u [3], manifestă o foarte bună acțiune fungică față de *Tilletia sp.* Introducerea grupeii nitro în nucleul furanic determină apariția sau accentuarea unor proprietăți importante din punct de vedere biologic. Aceasta face ca începînd cu lucrările lui D o d d și colab. [4], interesul pentru derivații nitrați ai furanului, ca substanțe cu aplicații în terapie, să crească foarte mult și să se mențină.

Avînd în vedere cele de mai sus, am considerat că nu este lipsită de interes prepararea 2-[5-nitrofuril(2')]-benziazolului (II).



* Nota IV vezi I.

Prima cale pe care am căutat să ajungem la substanța II a fost nitrarea 2-furil(2')-benztiazolului (I). Menționăm că într-o lucrare anterioară [2] am efectuat încercări preliminare privind comportarea 2-furil(2')-benztiazolului (I) la acțiunea acidului azotic.

Nitrînd I cu acid azotic în anhidridă acetică s-a obținut un amestec heterogen din care s-a izolat în stare cristalină un mononitroderivat. În legătură cu această substanță se puneau două întrebări: în primul rînd dacă ea este un derivat al furanului sau un produs de degradare a acestuia și în al doilea, care este poziția ocupată de grupa nitro în moleculă?

La prima întrebare s-a putut da un răspuns pe baza spectrului IR. Într-adevăr prezența benzilor de absorbție la 1218 cm^{-1} și 1030 cm^{-1} , benzi care apar în domeniul pe care C r o s s și colab. [5] îl atribuie vibrațiilor antisimetrice și simetrice ale legăturii C—O—C, în derivații monoși disubstituiți ai furanului, arată că ciclul furanic este intact.

Ținînd seama de comportarea la nitrare a 2-fenil-benztiazolului (III) la care grupa nitro-întră în ciclul benzenoidic — poziția 6 — și nu în restul fenilic legat în 2[6], nu era exclusă, în principiu, obținerea 6-nitroderivatului și la nitrarea substanței I. Totuși, avînd în vedere reactivitatea mai accentuată a nucleului furanic, era mai plauzibilă nitrarea în poziția 5'. Din aceste motive, pentru a putea da răspuns la cea de a doua întrebare, am căutat să preparăm 2-[5'-nitrofuril(2')]-benztiazolul (II) pe o cale care nu lasă dubiu asupra poziției grupei nitro.

Aplicînd metoda lui H o f m a n n [7], generalizată de B o g e r t [8], de la sarea de zinc a 2-amino-tiofenolului (IV) și clorura acidului 5-nitrofurioic (V), am obținut 2-[5'-nitrofuril(2')]-benztiazolul (II). Punctul de topire, proba amestecului, cromatografia în strat subțire și spectrele în IR, atestă identitatea lui cu produsul obținut anterior, prin acțiunea acidului azotic asupra substanței I, demonstrînd că la nitrarea 2-furil(2')-benztiazolului (I), grupa nitro- substituie hidrogenul poziției 5'.

Randamentele relativ mici cu care s-a ajuns — pe căile arătate mai sus — la substanța II, ne-a făcut să încercăm și alte posibilități de obținere.

Pentru a putea aplica metoda lui B o g e r t [8], am preparat nitrofuroiderivatul 2-aminofuril-disulfurii (VI). Folosind cele mai variate condiții privind: cantitățile luate în lucru, durata și temperatura la care s-a efectuat reacția de reducere cu zinc în acid acetic, din substanța VI nu am ajuns la produsul dorit.

Urmărind să aplicăm o altă cale de obținere a benztiazolilor substituiți în 2, care pornește de la tioanilide [9], am preparat din 5-nitro-2-furanilidă (VII), prin acțiunea pentasulfurii de fosfor, 5-nitro-tiofuranilida (VIII), care însă în condițiile etapei a doua a reacției suferă sub acțiunea alcaliilor o descompunere cu formarea de fenil-izonitril (IX). Același produs, IX, apare și prin acțiunea alcaliilor asupra anilidei VII. Lucrările ce sînt în curs caută să lămurească, pe baza unor analogii [10, 11] modul de formare a fenil-izonitrilului (IX).

Partea experimentală.**

Bis-2[5'-nitrofurol(2')]-aminofenil-disulfura (VI). 2,5 g bis-(2-aminofenil)-disulfură, dizolvate în 15 ml dioxan se tratează cu o soluție de 3,8 g clorură a acidului 5-nitrofuoric (V) în 15 ml dioxan și 5 ml piridină, când se obține o soluție omogenă. Se lasă să stea 5 ore la temperatura ambiantă, se toarnă în 500 ml apă și se filtrează. Produsul brut 4,8 g se recrystalizează din 40 ml acid acetic glacial. Se obțin 2,9 g (R = 55%) substanță pură cu p.t. 191–192°.

$C_{28}H_{14}N_4O_8S_2$ (526,5) calculat: C 50,18 H 2,68 N 10,64
găsit: C 50,15 H 2,88 N 11,07

5-Nitro-2-tiofuranilida (VII). 5 g 2-nitro-2-furanilidă (VIII) se dizolvă la fierbere în 40 ml xilen și în interval de 1 h — continuând fierberea — se adaugă treptat 5 g pentasulfură de fosfor. Se filtrează fierbinte. Prin răcire bruscă depun 2,6 g substanță, care reprezintă produs inițial nereacționat în cea mai mare parte. Din soluția rămasă prin ședere au depus 0,7 g produs, care după recrystalizare din 10 ml alcool metilic dă 0,4 g produs pur. O nouă recrystalizare din 5 ml alcool metilic duce la substanța cu p.t. 137–138°.

$C_{11}H_8O_2N_2S$ (248,3) calculat: N 11,28 S 12,91
găsit: N 11,72 S 12,42

2-[5'-Nitrofuril(2')]-benziazolul (II). a) *Nitrarea 2-furil(2')-benziazolului (I).* 1 g 2-furil(2')-benziazol (I) se dizolvă în 20 ml anhidridă acetică. Soluția răcită se tratează treptat și sub agitare cu un amestec de 2 ml acid azotic ($d = 1,45$), 12 ml anhidridă acetică și 0,4 ml acid fosforic, menținând temperatura la -10° , după care se mai agită încă 2 ore la această temperatură. Apoi se toarnă pe gheață. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă, se macerează cu amoniac, se filtrează din nou, se spală cu apă. După uscare, precipitatul se dizolvă în 40 ml acid acetic glacial la cald, se filtrează și se toarnă într-o soluție de acetat de sodiu în apă. Precipitatul, 0,3 g se recrystalizează din 2 ml dioxan. După o nouă recrystalizare se ajunge la 0,1 g produs pur—cristale prismatice de culoare brun-deschis, p.t. 234–235°. Dacă se face recrystalizarea în prezență de cărbune, se obține substanța de culoare galbenă. Spectrul IR ν_{CO} 1218 cm^{-1} și 1030 cm^{-1} .

b) *Condensarea sării de zinc a 2-aminotiofenolului (IV) cu clorura acidului 5-nitro-2-fuoric (V).* Un amestec format din 2,3 g sare de zinc (IV) și 3 g clorură a acidului 5-nitrofuoric (V) se încălzesc într-o eprubetă la 100° (în etuvă) timp de 1 oră. După răcire eprubeta se sparge și se macerează conținutul cu apă fierbinte. Se lasă să se răcească. După filtrare reziduu uscat se fierbe cu 40 ml acid acetic glacial, se filtrează fierbinte. Prin răcire depune 1,2 g substanță, care se recrystalizează de două ori din 60 ml p-xilen. Se obțin 0,6 g produs pur, cristalizat în prisme de culoare galben-verzuie, cu p.t. 234–235°. Prin recrystalizare din acid acetic glacial în prezență de cărbune se obține substanța cristalină galbenă, fără însă să se ridice p.t. Se poate recrystaliza și din dioxan. În toluen, tetraclorură de carbon și metanol se solvă foarte greu la cald, în clorofom ușor.

Spectrul în IR este identic cu cel al produsului obținut prin nitrarea directă a furil-benziazolului.

La cromatografie în strat subțire pe plăci de silicagel G developant, toluenul se dovedește a fi un produs unitar având același Rf ca și cel obținut la punctul a).

$C_{11}H_6O_3N_2S$ (246,2) calculat: C 53,65 H 2,46 N 11,38
găsit: C 54,07 H 2,47 N 11,10

c) Din 5-nitro-2-tiofuranilidă (VII) prin oxidare cu fericianură de potasiu în condițiile obișnuite [8] nu se poate ajunge la substanța așteptată. Se identifică izonitrilul.

d) Din bis-2[5'-nitrofurol(2')]-amino-fenildisulfură (VI) cu zinc și acid acetic glacial se ajunge la un amestec amorf din care nu s-a putut izola un produs pur.

(Primit: 9 martie 1966)

** — Microanalizele și spectrele IR au fost efectuate la Institutul de chimie al Academiei, Filiala Cluj, pentru care autorii își exprimă mulțumirile lor tov. M. Prodan și E. Hamburg.

— Spectrele în IR s-au înregistrat în pastile de KBr, folosind un spectrofotometru cu dublu fascicul Carl Zeiss—Jena, tip UR—10.

— P.t. sint necorectate.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Fărcășan, Studii și Cercetări Chim. fil. Cluj, **13**, 103 (1962).
2. V. Fărcășan și C. Makkay, Studii și cercetări Chim. fil. Cluj **10**, 145 (1959).
3. Gh. Miron și Gh. Ripeanu, Comunicările Acad. R.P.R. **11**, 241 (1961).
4. M. C. Dodd, W. B. Stillman, M. Roys și C. Crosby, J. Pharmacol. **82**, 11 (1944).
5. A. H. J. Cross, S. G. E. Stevens și T. H. E. Watts, J. Appl. Chem. **7**, 562 (1957).
6. M. T. Bogert și H. B. Corbitt, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 785 (1926).
7. A. W. Hoimann, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2359 (1879).
8. M. T. Bogert și F. D. Snell, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1308 (1924).
9. P. Jacobson, Ber. dtsch. chem. Ges., **19**, 1067, 1811 (1886).
10. T. Irie și E. Kurosawa, J. of the Faculty of Science Hokkaido University, seria III (chem.) V, 1 (1957).
11. A. Senf, J. prakt. Chem. [2] **35**, 513.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (V)

Некоторые замечания относительно получения 2-[5'-нитрофурил(2')]-бензтиазола

(Резюме)

При нитровании 2-фурил(2')-бензтиазола (I) получается с плохим выходом 2-[5'-нитрофурил(2')]-бензтиазол (II), что было доказано получением II исходя из цинковой соли 2-амино-тиофенола (IV) и хлорида 5-нитро- α -фуранкарбоновой кислоты (V). Тождественность полученных двумя способами веществ доказана спектрами IR и хроматографией в тонком слое. Попытки получить II из 5-нитро-фурилпроизводного 2-аминофенилдисульфида (VI) или из 5-нитро-2-тиофуранлида (VIII) не привели к желаемому результату. Было замечено, что под влиянием щелочных гидроокисей VIII разлагается и образуется фенил-изонитрил (IX).

DÉRIVÉS DU FURANE (V)

Observations relatives à la préparation du 2-[5'-nitrofuryle (2')]-benzthiazol

(Résumé)

Par nitration du 2-furyl (2')-benzthiazol (I) on obtient, avec de faibles rendements, le 2-[5'-nitrofuryle (2')]-benzthiazol (II), ce qui est prouvé par la préparation de (II) à partir du sel de zinc de 2-amino-thiophénol (IV) et du chlorure de l'acide 5-nitro-furoïque (V). L'identité des substances obtenues par ces deux voies est démontrée par les spectres IR et la chromatographie en couche mince. Les tentatives pour parvenir à II à partir du 5-nitrofuryle dérivé de 2-aminophényl-disulfure (VI) ou de 5-nitro-2-thiofuranilide (VIII) n'ont pas donné le résultat escompté. On a observé que, sous l'action des hydroxydes alcalins, VIII se décompose avec formation de phényl-isonitryle (IX).

DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A FOSFAȚILOR ÎN SISTEME ANORGANICE ȘI ÎN MATERIALE BIOLOGICE

de

GERTRUD BALOGH și EDMUND FELSZEGHY

În literatura de specialitate sînt descrise mai multe metode pentru dozarea fosfaților. Metodele elaborate sînt bazate pe precipitarea ionului PO_4^{3-} cu diferiți ioni metalici în exces. Cantitatea de fosfat se poate determina gravimetric sau volumetric. În metodele volumetrice dozarea se poate face prin retitrarea ionului metalic adăugat în exces, sau prin titrarea metalului conținut după dizolvarea precipitatului, în prezența unui indicator potrivit.

Determinarea directă și indirectă a fosforului cu ionul de magneziu sub formă de fosfat de magneziu și amoniu, a fost aplicată de către mulți autori [1, 2, 3]. În afară de ionul de magneziu, în același scop a fost folosit și ionul de zinc în mediu alcalin [4], și ionul de bismut, de fier și de aluminiu în mediu acid [5, 6, 7].

Proprietatea ionului de bismut, respectiv de zinc și magneziu, de a forma precipitate greu solubile de fosfat de bismut (la $\text{pH} \approx 2$), respectiv de fosfat de zinc și amoniu sau fosfat de magneziu și amoniu (în mediu alcalin), a constituit punctul de plecare pentru dozarea complexometrică a fosforului, folosindu-se un exces de soluție de azotat de bismut, respectiv de acetat de zinc sau de sulfat de magneziu. După filtrarea precipitatului, retitrarea excesului de zinc sau de magneziu este jenantă de diferiți ioni, cu excepția elementelor alcaline. Pentru acest motiv elementele jenante trebuie să fie mascate în prealabil. La retitrarea bismutului adăugat în exces, lucrîndu-se în mediu acid ($\text{pH} \approx 2$), determinarea nu este interferată de numeroșii ioni frecvent întîlniți în diverse sisteme [Pb(II), Cd(II), Fe(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Al(III), Mg(II), Ca(II), Ba(II)]. Din acest motiv, în elaborarea metodei prezentate în această comunicare, am pornit de la metoda de dozare a bismutului în mediu acid ($\text{pH} \approx 2$) elaborată de L. K é k e d y și G. B a l o g h [8], folosind galeina ca indicator. Metoda noastră este fondată pe precipitarea ionului fosfat cu azotat de bismut la $\text{pH} \approx 2$; fosfatul de bismut precipitat se filtrează și în filtrat se titrează bismutul adăugat în exces cu complexon III, în prezența galeinei.

Reactivi.

1. *Soluție de azotat de bismut 0,01 M.* Se dizolvă bismut metallic pro anal. în acid azotic și apoi se diluează pînă la stabilirea acidității: $\text{pH} \approx 2$.

2. *Soluția de indicator: galeină în soluție alcoolică saturată (aproximativ 1%).*

3. *Complexon III pro anal., 0,01 M*

Modul de lucru. Soluția care conține ionul fosfat se aduce într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă, în exces, soluția acidulată de azotat de bismut 0,01 M cu titrul cunoscut (stabilit în experiențele noastre și pe cale gravimetrică) și se agită timp de 15 minute. Se completează pînă la semn cu acid azotic 0,01 N și se agită din nou. Se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră, înlăturîndu-se primii 15–20 de ml de filtrat. 25 ml din filtrat se aduc într-un balon Erlenmeyer; dacă completarea la semn s-a făcut cu apă, se adaugă 25 ml dintr-o soluție de acid azotic 0,01 N și 1–2 picături de indicator de galeină. Titrarea se face cu o soluție de complexon III 0,01 M, pînă la virarea culorii de la violaceu la galben deschis. Pentru stabilirea titrului complexonului III, în experiențele noastre am folosit bismutul metallic drept substanță de etalon.

În experiențele noastre, pentru a stabili condițiile exacte ale titrării, am dozat cantități diferite de fosfat. Rezultatele medii ale unei serii de determinări sînt arătate în tabelul 1.

Tabel 1

Nr. crt.	PO_4^{5-} în mg		Diferența
	gravimetric	volumetric	
1	2,54	2,58	+0,04
2	6,14	6,12	-0,02
3	12,28	12,22	-0,06
4	18,42	18,34	-0,08
5	24,56	24,56	$\pm 0,00$
6	30,70	30,72	+0,02
7	36,84	36,82	-0,02
8	42,98	43,04	+0,06
9	49,12	49,11	-0,01

Din datele tabelului se constată că prin metoda propusă se pot doza cantități de fosfați variînd între 2 mg și 50 mg la 100 ml, cu rezultate bune, erorile fiind de același ordin de mărime ca la dozarea gravimetrică. Determinarea nu este jenată de nici unul dintre ionii metalici, despre care în lucrarea menționată [8] se relatează că nu interferează determinarea complexometrică a bismutului. Titrarea însă, este jenată de cationii Fe(III), Zr(IV), Th(IV), Sn(IV) și de anionul clor. Sulfații, în concentrații mari, incomodează numai prin faptul că în prezența lor virajul este mai puțin net.

Dozarea fosfaților în materiale biologice se exemplifică prin dozarea fosfaților urinari, cerută frecvent în laboratorul clinic în scopuri diagnostice. Deoarece urina conține cloruri în concentrație mai mare ca a ionului fosfat, metoda se pretează mai ales în cazul analizelor complete.

În laboratorul clinic clorul se dozează după metoda lui Volhard [9] iar fosfatul după metoda lui Lecomte [9, 10]. Metoda Volhardt se bazează pe precipitarea clorului cu o soluție titrată de azotat de argint

adăugat în exces, urmată de retitrarea excesului de reactiv cu o soluție de sulfocianură de potasiu sau de amoniu în prezența alaunului de fer și amoniu ca indicator. După metoda lui Lecomte fosfatul se precipită la cald cu o soluție titrată de azotat de uranil. Precipitarea se face în mediu de acid acetic, deoarece fosfatul de uranil format este solubil în acizi minerali. Ca indicator pentru sfârșitul reacției se folosește o soluție de ferocianură de potasiu.

Deoarece dozarea indirectă complexometrică a fosforului, cu o soluție de azotat de bismut, este jenată de ionii de clor, înainte de determinare clorul trebuie să fie îndepărtat prin adăugarea unei soluții titrate de azotat de argint. Dacă urina conține proteine, acestea trebuie, în prealabil, îndepărtate, de preferință cu alcool sau cu acid sulfosalicilic care nu reacționează cu bismutul. Aplicăm deci în primul pas metoda lui Volhardt, determinându-se apoi atât clorul cât și fosfatul, în filtratul rămas după îndepărtarea precipitatului de clorură de argint. Din filtrat se leapădă prima porțiune (10–15 ml), apoi, pentru determinarea fosforului se ia o cotă parte (25 ml) într-un balon cotat de 100 ml, se aduce la $\text{pH} \approx 2$ cu acid azotic și se adaugă dintr-o soluție de azotat de bismut 0,01 M cu titrul cunoscut, o cantitate de 25 ml. Soluția se agită, apoi se lasă timp de 15 minute agitându-se din când în când; pe urmă soluția se completează cu apă pînă la semn. După filtrarea precipitatului (lepădîndu-se și în acest caz prima porțiune) se aduc într-un balon Erlenmeyer 25 ml din filtrat și bismutul adăugat în exces se titrează cu o soluție de complexon III, 0,01 M, în prezența indicatorului de galeină pînă la virajul de la violet la galben. Datele prezentate în tabelul 2 oferă posibilitatea unei comparații între metoda lui Lecomte și metoda propusă.

Tabel 2

Nr. crt.	P ₂ O ₅ în mg		Diferența
	metoda lui Lecomte	metoda complexometrică	
1	3,02	3,05	+0,03
2	1,85	1,80	-0,05
3	2,23	2,22	-0,01
4	2,87	2,89	+0,02
5	4,22	4,20	-0,02

Din cele arătate se poate trage concluzia că la determinarea fosforului urinar singur, metoda de față prezintă avantajul folosirii azotatului de bismut, mai ieftin și mai ușor accesibil decît acetatul de uranil. În cazul cînd se cere determinarea ambilor anioni — clor și fosfat —, metoda complexometrică prezintă în plus avantajul că se folosește același filtrat la ambele dozări, economisindu-se timp și reactivi. Metoda se poate aplica la determinarea fosfatului și în alte materiale biologice care conțin fosfatul în concentrație corespunzătoare.

(Primit: 10 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Khalifa, A. Farouk, Z. Osmann, *Analyt. Chem.* **178**, 115 (1960).
2. F. Huditz, H. Flaschka, *Z. analyt. Chem.* **133** 333 (1952).
3. H. Eschmann, R. Brochon, *Chemist-Analyst*, **45**, 38 (1956).
4. K. Takio, Z. Hegiwara, R. Schinozewa, *Japan Analyst* **4**, 486 (1955).
5. R. Vasiliev, I. Chialda, G. Anastasescu, *Farmacia*, **12**, 239 (1964).
6. C. Liteanu, I. Crişan şi L. Truţa, *Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem.* **8**, fasc. 2, 31 (1963).
7. C. Liteanu, I. Crişan, şi L. Truţa, *Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem.* **8**, fasc. 2, 45 (1963).
8. L. Kékedy, G. Balogh, *Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem.* **7**, fasc. 1, 109 (1962).
9. I. Manta, Al. Ciplea, *Metodele laboratorului clinic*, 1947.
10. Gh. Tănăsescu, G. Costescu, *Chimie biologică medicală*. 1962.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ И В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

(Резюме)

Исходя из метода комплексометрического определения висмута, предложенного Л. Кекеди и Г. Балогом, предлагается простой комплексометрический метод для косвенного определения иона фосфата. Фосфаты осаждаются титрованным раствором (~0,01 M) азотистого висмута, прибавленного в избытке. Избыток реагента вновь титруется в присутствии индикатора галейна до изменения от фиолетового к желтому. Определению не мешают ионы Pb(II), Fe(II), Cd(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Al(III), Ca(II), Mg(II), Ba(II). Мешают лишь катионы Fe(III), Zr(IV), Th(IV), Sn(IV) и анион Cl^- . Чувствительность: 2–50 мг/100 мл; ошибка: 0,05–0,1.

Определение мочевых фосфатов: из дефекационной мочи анион Cl^- удаляется путем осаждения с раствором азотистого серебра (имея знакомый титр в том случае, когда одновременно определяется и хлор). В фильтрате осадка фосфаты осаждаются титрованным раствором азотистого висмута и в дальнейшем поступают, как указалось выше. В фильтрате, полученном после осаждения хлора ионом серебра, хлор можно определить косвенно по методу Фолхардта.

THE COMPLEXOMETRICAL DOSING OF THE PHOSPHATES IN INORGANIC SYSTEMS AND BIOLOGICAL MATERIALS

(Summary)

Starting from the complexometrical dosing of bismuth, a method elaborated by L. Kékedy and G. Balogh, the authors suggest a simple complexometrical method for the indirect dosing of the phosphate ion. The phosphates precipitate with a titrated solution (~0,01 M) of bismuth nitrate added in excess. The excess of reactive is retitrated with complexon III in the presence of the galein indicator till the turn from violet to yellow. The determination is not affected by the following ions Pb(III), Fe(II), Cd(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Al(III), Ca(II), Mg(II), Ba(II). It is affected only by the anion of chlore and the cations Fe(III), Zr(IV), Th(IV), Sn(IV). Sensibility: 2 – 50 mg/100 ml; error: 0,05–0,1.

The dosing method of the urinary phosphates: from the defecated urine, the anion of chlore is removed by precipitation with a solution of silver nitrate (having the known titre whether the chlore is simultaneously determined). In the filter of the precipitate, the phosphates precipitate with a titrated solution of bismuth nitrate and then we continue as above. In the filter resulted after the precipitation of the chlore with silver-ion, the chlore can be indirectly determined by using Volhard's method.

FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR (IV)*

Obținerea avantajoasă și discutarea mecanismului de formare a oxazolidonelor(4) 2,5-disubstituite

de

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

În note anterioare [2, 3] oxazolidonele(4) 2,5-disubstituite le-am obținut tratând soluția eterică a unui amestec echimolecular de aldehidă aromatică și de cianhidrină a benzaldehidei (ciclohexanonei) cu HCl gazos la temperatura de 0° timp de 2 ore.

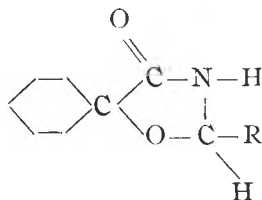
Cu benzaldehidcianhidrină și HCl gazos în eter, când, spre deosebire de condensările cu ciclohexanoncianhidrină, este posibilă și formarea unui oxazol, s-a observat [4, 5, 6, 7, 2] că randamentul în oxazolidonă depinde de cantitatea de apă prezentă în soluția eterică. Verificarea a fost adusă [8] la adăugare de clorură de tionil, căci astfel se obțin exclusiv oxazoli, iar atunci când cantitatea de apă este mai mare, se izolează numai oxazolidonele corespunzătoare.

De la ciclohexanoncianhidrină, sub acțiunea HCl gazos în eter umed [3], s-a ajuns, când componenta de condensare este benzaldehida sau m-nitrobenzaldehida, la un unic produs: spirooxazolidona respectivă. Cu o-nitrobenzaldehidă se formează, însă, alături de spirooxazolidonă și 2,6-bis-o-nitrobenziliden-ciclohexanonă, iar de la p-nitrobenzaldehidă, prin această metodă, rezultă numai, 2,6-bis-p-nitro-benziliden-ciclohexanonă.

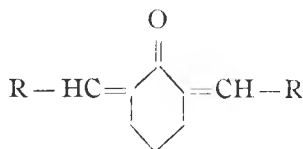
Atît în vederea măririi randamentului în oxazolidone cît și pentru a avea argumente în vederea explicării mecanismului de reacție, am înlocuit HCl gazos cu soluția apoasă conc. de HCl. Lucrînd astfel la temperatura camerei sau a băii de apă, am constatat nu numai o îmbunătățire remarcabilă a randamentului în oxazolidone (tab. 1), ci s-a putut sintetiza și 2-(p-nitrofenil)-5-spiro-ciclohexilidenoxazolidona (4) (I), care se ob-

* Nota III vezi sub [1]

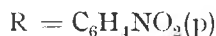
ține ca produs principal însoțită de mici cantități de 2,6-bis-p-nitro-benziliden-ciclohexanonă (II):



(I)



(II)



Din tabelul 1 se poate vedea că metoda este avantajoasă, deoarece randamentele în oxazolidone sînt superioare și celor ce se obțin atunci cînd se lucrează cu α -hidroxiamidă, mult mai greu accesibilă, în loc de α -hidroxinitril.

Mecanismul propus [7] pentru reacțiile între aldehide aromatice și aldehidcianhidrine în soluție eterică admite că HCl acționează asupra cianhidrinei și nu ia în considerare de la început susceptibilitatea de reacție a componentei carbonilice.

Anterior [3], cînd de la cianhidrina ciclohexanonei și p-nitrobenzaldehydă nu am izolat spirooxazolidona (I) nici în urme, am remarcat dependența închiderii ciclului oxazolidonic de stabilitatea produșilor de adiție la grupa carbonil.

Dat fiind faptul că, în soluție eterică, în atmosferă de HCl gazos am putut chiar izola clorhidrina p-nitrobenzaldehydei, socotim că în acele condiții [3] aceasta reacționează preferențial cu atomul de H activ din pozițiile α ale ciclohexanocianhidrinei, dînd exclusiv (II). În schimb, în soluție apoasă de HCl, cînd desigur p-nitrobenzaldehyda se găsește sub formă de hidrat, predomină reacția de formare a spirooxazolidonei (tab. 1), care la benzaldehydă, o- și m-nitrobenzaldehydă se formează și cu HCl gazos, deoarece stabilitatea clorhidrinelor respective este mai redusă.

Socotim așadar că nu numai cianhidrina, ci și aldehida aromatică intră în reacție cu HCl, ceea ce constituie un prim motiv de revizuire a mecanismului de reacție [7].

Partea experimentală.

2(p-nitrofenil)–5–spirociclohexilidenoxazolidona(4) (I).

2 g (0,013 moli) p-nitrobenzaldehydă se dizolvă la cald în 40 cm³ eter. După răcire se adaugă 2 g (0,016 moli) ciclohexanon–cianhidrină și 20 cm³ HCl d.1,19. Se încălzește pe baia de apă timp de 2 ore. Prin răcire depune o cantitate mică de cristale galbene cu p.t. 206°. Aceasta s-a dovedit a fi 2,6-bis-p-nitrobenziliden–ciclohexanona (II) [3].

După evaporarea eterului la reziduu se adaugă 60 cm³ apă, cînd se separă un produs alb floconos care se purifică prin dizolvare în 10 cm³ KOH 30% și precipitare cu HCl dil. (1:1). Recristalizat din alcool etilic p.t. 142°.

C₁₄H₁₆N₂O₄ (276,27) Calculat: C 60,86 H 5,83 N 10,14

Găsit: C 61,01 H 5,53 N 10,40

2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona(I) (III).

a) Izomerul cu p.t. 145°. 2 g (0,013 moli) o-nitrobenzaldehydă se dizolvă într-o soluție de 2 g (0,016 moli) benzaldehidcianhidrină în 5 cm³ eter. Soluției clare i se adaugă 10 cm³ HCl d.1,19. Se lasă în vas închis la temperatura de 20° la întuneric timp de 2 zile, când se depune 2,6 g. Se purifică prin dizolvare în NaOH 30% și precipitare după filtrare cu HCl dil. (1:1). Recristalizat din alcool etilic p.t. 145°. Proba amestecului cu substanța obținută anterior [2] nu dă depresiune.

b) Izomerul cu p.t. 169,5° Lucrând ca mai sus, la temperatura de 0° însă, după 5 zile se izolează izomerul cu p.t. 169° identic cu cel descris [2].

2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidona(4) (IV).

Se lucrează cu p-nitrobenzaldehydă ca în cazul substanței (III)a, numai că este necesar să se adauge și 40 cm³ eter. P.t.163°. Proba amestecului cu substanța respectivă [2] nu dă depresiune.

2(o-nitrofenil)-5-spirociclohexilidenoxazolidona(I) (V).

2 g (0,013 moli) o-nitrobenzaldehydă se dizolvă într-o soluție de 2 g (0,016 moli) ciclohexanocianhidrină în 10 cm³ eter și se adaugă 10 cm³ HCl d.1,19. Se încălzește pe baia de apă timp de 1 oră. Prin răcire depun cristale incolor, lucioase, care se recristalizează din alcool etilic. P.t. 166°. Proba amestecului cu oxazolidona preparată [2] nu dă depresiune.

În tabelul I sint redate randamentele în oxazolidone la sintezele în care s-a urmărit obținerea exclusiv a lor. În cazurile în care s-au format însă și produșii secundari respectiv, se specifică și randamentul acestora.

Tabel 1

Nr.	Denumirea substanțelor	Randament de la α -hidroxinitril cu HCl gazos [2,3]		Randament de la α -hidroxinitril cu HCl apos		Randament în oxazolidonă de la α -hidroxiamidă [2]
		Oxazolidona	Produs secundar	Oxazolidona	Produs secundar	
1	2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona p.t. 145° (IIIa)	38,0%	28,6%	66,5%	—	53,2%
2	2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona p.t. 169° (IIIb)	47,9%	30,0%	69,2%	—	53,2%
3	2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IV)	13,3%	21,2%	58,5%	—	53,2%
4	2(o-nitrofenil)-5-Spirociclohexilidenoxazolidona (V)	19,0%	16,6%	67,0%	—	—
5	2(p-nitrofenil)-5-Spirociclohexilidenoxazolidona (I)	—	62,5%	56,3%	8,3%	—

(Primit: 14 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **11**, fasc. 1, 121 (1966).
2. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 283 (1963).
3. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **11**, fasc. 1, 115 (1966)
4. E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 207 (1896).
5. S. Minovici, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2098 (1896).
6. S. Minovici, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2206 (1899).
7. B. H. Ingham, J. Chem. Soc. **1927**, 692.
8. A. Balaban și P. Frangopol, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **6**, 427 (1958).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ (IV)

Выгодное получение и обсуждение механизма образования 2,5-дизамещенных оксазолидонов (4)

(Резюме)

Конденсирование эквимолекулярных количеств циангидрина бензальдегида, соответственно циклогексанонциангидрина и ароматических альдегидов в эфире, под влиянием водного раствора соляной кислоты, является хорошим методом получения соответствующих оксазолидонов (табл. 1). Таким образом смогли получить и 2(п-нитрофенил)-5-спироциклогексиденоксазолидон (4) (I).

Предлагается пересмотреть механизм реакции [7], который не учитывает реакцию между HCl и ароматическим альдегидом.

FORMATION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLIDONES (IV).

Obtention avantageuse et discussion du mécanisme de formation des oxazolidones (4) 2,5-disubstituées

(Résumé)

La condensation respective de quantités équimoléculaires de benzaldéhydecyanhydrine, de cyclohexanoncyanhydrine et d'aldéhydes aromatiques dans l'éther, sous l'action d'une solution aqueuse conc. de HCl, se révèle comme étant une bonne méthode de préparation des oxazolidones correspondantes (tabl. 1). On a pu ainsi obtenir également 2(p-nitrophényl)-5-spirocyclohexilidén-oxazolidone (4) (I).

Les auteurs proposent la révision du mécanisme de réaction [7], qui ne prend pas en considération la réaction entre HCl et l'aldéhyde aromatique.

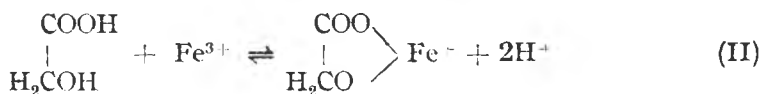
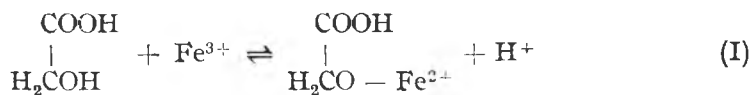
COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICI (XXV)

Cercetări spectrofotometrice asupra feriglicolaților

de

I. CĂDĂRIU și Z. ANDREI

Într-o notă precedentă [1] au fost prezentate rezultatele cercetărilor potențiometrice asupra interacțiunii dintre ionul feric și cel glicolic. S-a arătat că la $\text{pH} < 2$ ionul feric formează cu însuși acidul glicolic (GH) un complex în raport de 1:1 prin dislocare de ioni de hidrogen, fără a se fi precizat însă după care din schemele propuse (I) și (II) se desfășoară reacția



Pentru elucidarea acestei probleme s-a utilizat în continuare metoda spectrofotometrică cu ajutorul căreia s-au calculat și constantele de echilibru ale celor două reacții posibile. Referitor la feriglicolați se cunoaște doar studiul colorimetric al lui Franke [2].

Determinarea raportului de combinare. Extincțiile soluțiilor apoase feriglicolice au fost măsurate cu ajutorul unui spectrofotometru Zeiss-Jena tip VSU-1. În ceea ce privește chimicalele, alături de substanțe p.a. produse ale diferitelor firme, s-a mai utilizat perclorat de fier (III) preparat prin dizolvarea hidroxidului de fier(III) — proaspăt precipitat din clorură de fier (III) p.a. și hidroxid de amoniu p.a. — în exces de acid percloric p.a. 70% la cald și recristalizare din soluție acidă. Excesul de acid percloric a fost determinat separat, iar conținutul în fier(III) a fost stabilit gravimetric.

În fig. 1 s-au reprezentat curbele de extincție ale soluțiilor de perclorat de fier(III) și de acid glicolic, ambele $2 \cdot 10^{-2} M$, alături de cele ale amestecurilor lor în diferite raporturi. Toate soluțiile erau acidulate cu acid percloric $0,1 M$. S-a lucrat în cuve de cuarț avînd grosimea $d = 1 \text{ cm}$, comparativ cu o soluție apoasă de acid percloric $0,1 M$.

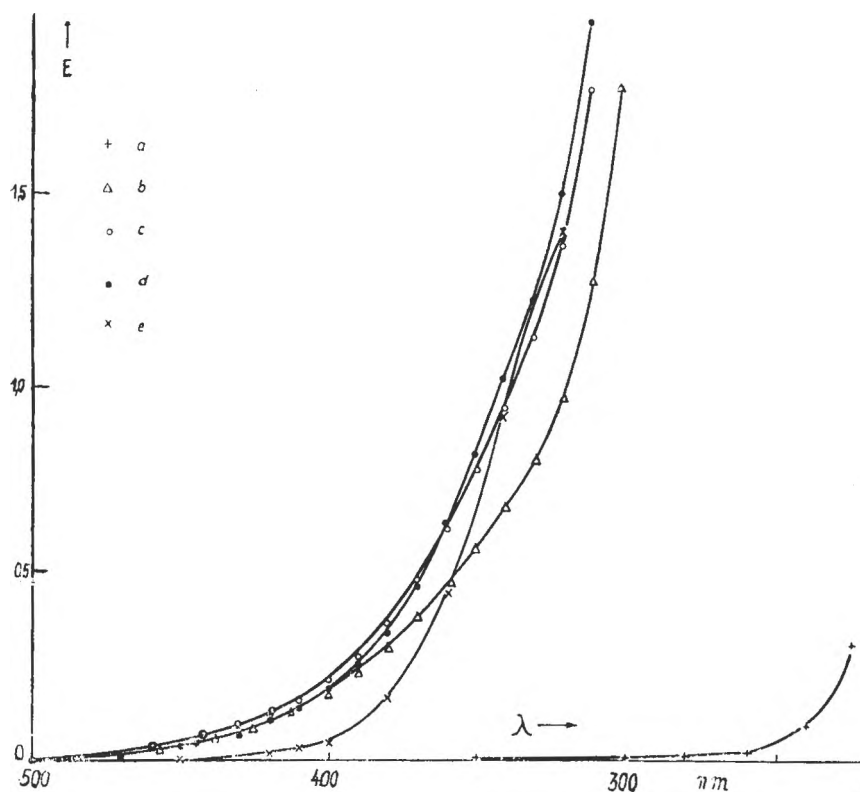


Fig. 1. Curbele de extincție ale soluțiilor de acid glicolic $0,02 M$ (curba *a*), de perclorat feric $0,02 M$ (curba *e*) și ale amestecurilor lor în raporturile de $7:3$, $1:1$, și $3:7$ (curbele *b*, *c* și *d*). Soluțiile conțineau $0,1 M \text{ HClO}_4$. Grosimea cuvei $d = 1 \text{ cm}$.

Curbele de extincție prezintă un domeniu de absorbție începînd la aproximativ $\lambda < 470 \text{ nm}$. Se observă apoi că amestecul cu raportul $1 \text{ GH} : 1 \text{ Fe}$ depășește extincția celorlalte la $\lambda > 360 \text{ nm}$, de unde extincția maximă o are amestecul cu raportul $3 \text{ GH} : 7 \text{ Fe}$ datorită surplusului de ioni Fe(III) ce absorb puternic în acest domeniu. Se mai remarcă faptul că acidul glicolic prezintă absorbție abia la $\lambda < 280 \text{ nm}$. Alura curbei *c* se păstrează chiar și în prezența unui mare exces de acid glicolic ($500:1$) atestînd existența aceluiași complex.

Fig. 2 redă curbele abaterilor de la aditivitate ΔE ale amestecurilor izomolare de acid glicolic și perclorat de fier(III), compoziția soluțiilor fiind exprimată prin fracția de volum a acidului glicolic, X_{GH} . Amestecurile conțineau acid percloric în concentrație de 0,1M. S-a lucrat la $\lambda = 420 \text{ nm}$ în cuve de cuarț de grosimi potrivit alese pentru ca extincțiile să fie măsu-

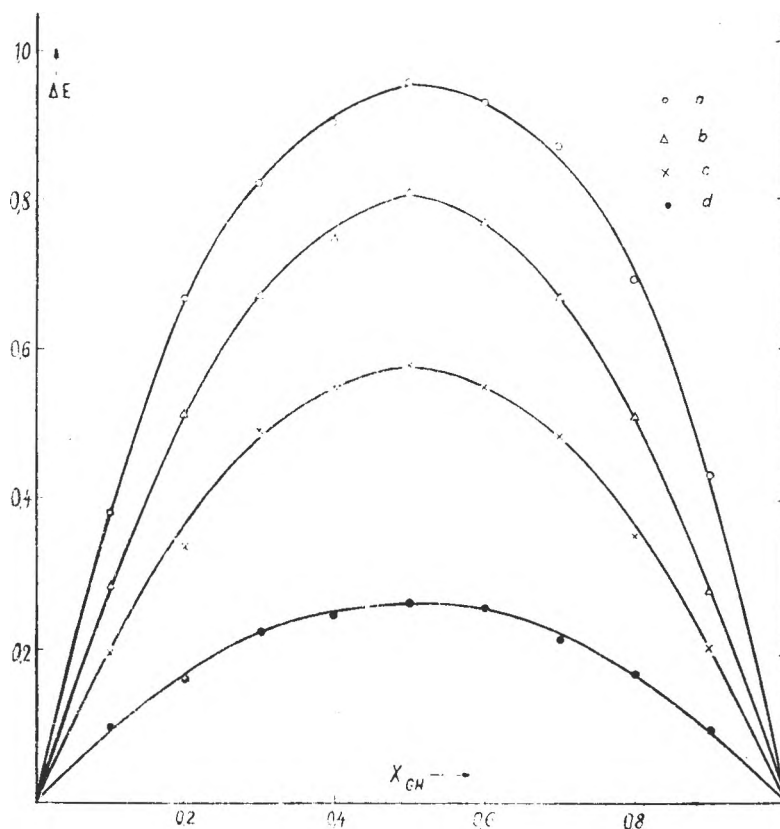


Fig. 2. Curbele abaterilor de la aditivitate ale amestecurilor izomolare $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] + [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3]$: a) 0,08 M; b) 0,05 M; c) 0,03 M și d) 0,01 M. $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ M}$; $\lambda = 420 \text{ nm}$.

rate cu o precizie suficientă. În figură însă extincțiile au fost raportate la cuve ipotetice avînd $d = 8/c \cdot 10^2$ (unde c este concentrația globală de acid glicolic și sare ferică) pentru a scoate în evidență efectul diluției asupra stabilității complexului.

Din graficele redată în fig. 1 și 2, rezultă că la $\text{pH} \approx 1$ are loc formarea unui singur complex feriglicolic cu raport molar de 1 : 1, confirmîndu-se astfel datele potențimetrice [1].

Calculul constantei de echilibru a reacției de formare a complexului feriglicolic 1 : 1. Considerînd două soluții feriglicolice, notate cu 1 și 2, constanta de echilibru a reacției (I) se poate exprima prin relația :

$$K_I = \frac{x_1 \cdot h_1}{(a_1 - x_1)(b_1 - x_1)} = \frac{x_2 \cdot h_2}{(a_2 - x_2)(b_2 - x_2)} \quad (1)$$

în care literele mici au următoarele semnificații :

x — concentrația molară de echilibru a complexului

h — concentrația molară de echilibru a ionilor H^+

a — concentrația molară inițială a acidului glicolic

b — concentrația molară inițială a ionilor $Fe(III)$.

În această ecuație valorile lui a și b se cunosc din condițiile de lucru, h se poate măsura potențiomtric, iar x se determină spectrofotometric. Referitor la h , practic s-a recurs la menținerea constantă a concentrației ionilor de hidrogen printr-un exces de acid percloric (0,05—0,20M) față de acidul glicolic și percloratul de fier (III). În acest mod, pe de o parte, valorile din ecuația constantei de echilibru sînt exprimate unitar prin concentrații, iar pe de altă parte la pH-ul realizat (apropiat de 1), hidroliza ionilor $Fe(III)$ fiind aproape suprimată, se simplifică atît măsurătorile cît și calculele. Concentrația complexului, x , s-a evaluat din măsurători spectrofotometrice prin metoda utilizată în studiul feritartrațiilor [3].

În cazul a două amestecuri feriglicolice ale căror extincții E_1 și E_2 (raportate la $d = 1cm$) sînt diferite, iar $h_1 = h_2 = h$, ecuația (1), după înlocuirea $x = E/\epsilon$ (ϵ = coeficientul molar de extincție) și efectuarea operațiilor matematice necesare, devine

$$(E_2 a_1 b_1 - E_1 a_2 b_2) \epsilon^2 + E_1 E_2 [(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)] \epsilon + (E_1^2 E_2 - E_2^2 E_1) = 0 \quad (2)$$

Valoarea lui ϵ se obține prin rezolvarea obișnuită a ecuației. Alegînd condițiile experimentale astfel ca $(a_1 + b_1) > (a_2 + b_2)$ și $E_1 > E_2$, ϵ este dat de expresia

$$\epsilon = \frac{E_1}{x_1} = \frac{E_2}{x_2} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (3)$$

în care cu literele A, B și C s-au notat coeficienții din ecuația (2) și anume $A = E_2 a_1 b_1 - E_1 a_2 b_2$; $B = E_1 E_2 [(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)]$ și $C = E_1^2 E_2 - E_2^2 E_1$.

Cînd $E_1 = E_2 = E$ ecuația (2) devine

$$(a_1 b_1 - a_2 b_2) \epsilon + E [(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)] = 0 \quad (4)$$

de unde

$$x_1 = \frac{E_1}{\epsilon} = \frac{a_1 b_1 - a_2 b_2}{(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)} \quad (5)$$

Pentru alegerea convenabilă a valorilor lui E , a și b s-au utilizat curbele abaterilor de la aditivitate ale amestecurilor izomolare (fig. 2) și neizomolare (fig. 3) în care $h = 0,1$ realizat cu acid percloric.

S-a încercat totodată să se stabilească mecanismul de formare a complexului feriglicolic la $\text{pH} \approx 1$ pe baza relației dintre constantele de echilibru ale celor două reacții (I) și (II)

$$K_{II} = K_I \cdot h$$

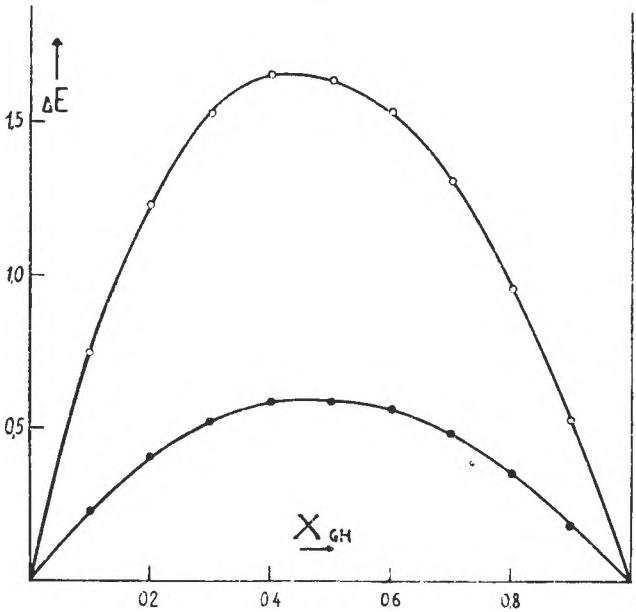


Fig. 3. Curbele abaterilor de la aditivitate ale amestecurilor neizomolare $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3]$ $0,02M$ + $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3]$ $0,04 M$; a) HClO_4 $0,1 M$ și b) HClO_4 $0,2 M$. Grosimea cuvei $d = 1,0 \text{ cm}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$.

ce permite ca prin modificarea concentrației ionilor de hidrogen să se verifice care dintre ele rămâne într-adevăr constantă.

Rezultatele calculelor, pentru $h = 0,1$ și $h = 0,2$, sînt redată în tabelele 1, 2, 3 și 4.

Pentru verificarea rezultatelor s-a apelat la metoda elaborată de Edmond și Birnbaum [4]. Aceasta utilizează amestecuri ce conțin unul dintre reactivi în mare exces față de al doilea ($a \gg b$), cînd pentru concentrația complexului și pentru valoarea constantei de echilibru se obțin relațiile :

$$x_1 = \frac{b(E_2 a_1 - E_1 a_2)}{E_2(a_1 - a_2)} \quad \text{și} \quad K_1 = \frac{(E_1 a_2 - E_2 a_1)h}{a_1 a_2 (E_2 - E_1)}$$

Tabel 1

Calculul constantelor K_I și K_{II} din extincțiile amestecurilor izomolare; $E_1 \neq E_2$ și $h_1 = h_2 = 0,1$; $\lambda = 420 \text{ nm}$; $\mu \approx 0,18$; $T = 22^\circ\text{C}$; grosimea cuvei $d = 1 \text{ cm}$

$(a_1 + b_1) \times 10^2$	$(a_2 + b_2) \times 10^2$	E_1	E_2	$(a_1 - x_1) \times 10^2$	$(b_1 - x_1) \times 10^2$	$x_1 \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
5,000	3,000	0,507	0,216	1,922	1,922	0,578	1,56	0,156
8,000	3,000	0,668	0,206	0,890	5,690	0,710	1,40	0,140
8,000	3,000	0,967	0,216	2,420	2,420	1,580	2,69	0,269
8,000	3,000	0,934	0,206	3,620	2,020	1,180	1,61	0,161
3,000	1,000	0,216	0,033	1,137	1,137	0,363	2,81	0,281
Media							$2,01 \pm 0,80$	$0,201 \pm 0,080$

Tabel 2

Calculul constantelor K_I și K_{II} din extincțiile amestecurilor izomolare; $E_1 = E_2 = E$ și $h_1 = h_2 = 0,1$; $\lambda = 420 \text{ nm}$; $\mu \approx 0,18$; $T = 22^\circ\text{C}$; grosimea cuvei $d = 1 \text{ cm}$

$(a_1 + b_1) \times 10^2$	$(a_2 + b_2) \times 10^2$	E	$(a_2 - x) \times 10^2$	$(b_2 - x) \times 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
3,000	5,000	0,217	0,380	4,120	0,250	1,59	0,159
8,000	3,000	0,217	1,316	1,316	0,184	1,06	0,106
8,000	5,000	0,507	1,980	1,980	0,520	1,33	0,133
8,000	5,000	0,420	1,130	3,130	0,370	1,05	0,105
8,000	5,000	0,325	0,670	3,670	0,330	1,34	0,134
Media						$1,27 \pm 0,29$	$0,127 \pm 0,029$

Tabel 3

Calculul constantelor K_I și K_{II} din extincțiile amestecurilor neizomolare; $E_1 = E_2 = E$ și $h_1 = h_2 = 0,1$; $\lambda = 420 \text{ nm}$; $\mu \approx 0,18$; $T = 22^\circ\text{C}$; grosimea cuvei $d = 1,0 \text{ cm}$

E	$(a_1 - x) \times 10^2$	$(b_1 - x) \times 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
0,800	0,84	6,30	0,85	1,61	0,161
1,000	1,41	5,87	0,95	1,15	0,115
1,200	1,87	5,32	1,17	1,18	0,118
1,350	2,36	4,83	1,32	1,16	0,116
1,500	2,87	4,14	1,61	1,35	0,135
Media				$1,29 \pm 0,32$	$0,129 \pm 0,032$

Tabel 4

Calculul constantelor K_I și K_{II} din extincțiile amestecurilor nelzomolare; $E_1 = E_2 = E$ și $h_1 = h_2 = 0,2$; $\lambda = 420$ nm; $\mu \approx 0,28$; $T = 22$ C; grosimea cuvei $d = 1,0$ cm

E	$(a_1 - x) \cdot 10^2$	$(b_1 - x) \cdot 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
0,225	1,31	6,91	0,29	0,641	0,128
0,300	1,83	6,59	0,33	0,550	0,110
0,400	2,71	6,04	0,41	0,502	0,100
0,500	3,72	5,26	0,59	0,602	0,120
			Media	0,574± 0,072	0,114± 0,014

Rezultatele obținute pe această cale, în soluții cu h : 0,05; 0,10 și 0,20, sînt date în tabelul 5 (forța ionică $\mu \approx 0,28$, $\lambda = 420$ nm) și tabelul 6 ($\mu = 1,0$ și $\lambda = 400$ nm).

Valorile medii ale constantelor calculate pe diferite căi, alături de abaterea maximă a determinărilor individuale, sînt date pentru comparare în tabelul 7.

Din analiza datelor cuprinsse în tabele se remarcă dispersia apreciabilă a lui K_I și K_{II} calculate prin diferite metode. Calculul propagării erorilor arată că pentru a avea erori minime în determinarea lui K_I ar fi necesar ca, în condițiile de lucru prezentate, concentrația globală ($a + b$) să fie cel puțin egală cu $2,50 h/K_I$, adică pentru $h = 0,1$ ($a + b$) $> 0,25 M$, iar pentru $h = 0,2$ ($a + b$) $> 0,50 M$. În toate măsurătorile însă concentrațiile au fost mai mici, deoarece altfel nu s-ar fi putut respecta condiția esențială ca h să se mențină constant. Propagarea erorilor se face mai ales simțită în cazul datelor din tabelul 1 datorită numărului mai mare de operații matematice necesare.

Comparînd apoi valorile lui K_I și K_{II} (tabelul 7) calculate pe baza datelor obținute la diferite acidități (h : 0,05; 0,10 și 0,20) se constată că,

Tabel 5

Calculul constantelor K_I și K_{II} prin metoda lui Edmonds și Birnbaum [4]; $[Fe(III)] = a + b = 4,5 \cdot 10^{-3} M$; $h = 0,1 M$; $\lambda = 420$ nm; $\mu \approx 0,28$; $T = 22$ C; grosimea cuvei $d = 1,0$ cm

a_1	E_1	a_2	E_2	$x_1 \cdot 10^3$	K_I	K_{II}	
0,15	0,401	0,12	0,365	2,73	1,03	0,103	
0,18	0,440	0,12	0,365	2,65	0,80	0,080	
0,21	0,459	0,12	0,365	2,98	0,93	0,093	
0,24	0,470	0,12	0,365	3,20	1,02	0,102	
0,27	0,489	0,12	0,365	3,28	1,00	0,100	
					Media	0,956± 0,156	0,096± 0,016

Tabel 6

Calculul constantelor K_I și K_{II} prin metoda lui Edmonds și Birnbaum [4] la diferite acidități; $[\text{Fe(III)}] = b = 5 \cdot 10^{-3} M$; $\lambda = 400 \text{ nm}$; $\mu = 1,0$; $T = 22^\circ\text{C}$

Grosimea cuvei d	h	a_1	E_1	a_2	E_2	$x_2 \cdot 10^3$	K_I	K_{II}
2 cm	0,2	0,05	0,100	0,50	0,722	1,55	0,180	0,0360
		0,10	0,176	0,50	0,722	1,12	0,116	0,0232
		0,20	0,358	0,50	0,722	1,61	0,190	0,0380
		0,35	0,540	0,50	0,722	1,06	0,108	0,0216
1 cm	0,1	0,10	0,281	0,20	0,454	1,92	0,312	0,0312
		0,20	0,454	0,05	9,164	0,74	0,348	0,0348
		0,35	0,623	0,05	0,164	0,70	0,327	0,0327
		0,50	0,732	0,05	0,164	0,69	0,320	0,0320
0,5 cm	0,05	0,10	0,368	0,05	0,245	1,65	0,496	0,0248
		0,20	0,495	0,05	0,245	1,64	0,485	0,0243
		0,35	0,566	0,05	0,245	1,69	0,511	0,0256
		0,50	0,602	0,05	0,245	1,71	0,518	0,0259

Tabel 7

Valorile medii ale constantelor K_I și K_{II} calculate prin diferite metode

Metoda utilizată	h	$\mu \approx 0,18$		$\mu \approx 0,28$		$\mu = 1,0$	
		K_I	$K_{II} \cdot 10$	$K_I \cdot 10$	$K_{II} \cdot 10$	$K_I \cdot 10$	$K_{II} \cdot 10^2$
Amestecuri izomolare $E_1 \neq E_2$	0,1	$2,01 \pm 0,80$	$2,01 \pm 0,80$	—	—	—	—
Amestecuri izomolare $E_1 = E_2 = E$	0,1	$1,27 \pm 0,29$	$1,27 \pm 0,29$	—	—	—	—
Amestecuri neizomolare $E_1 = E_2 = E$	0,1	$1,29 \pm 0,32$	$1,29 \pm 0,32$	—	—	—	—
Amestecuri neizomolare $E_1 = E_2 = E$	0,2	—	—	$5,74 \pm 0,72$	$1,14 \pm 0,14$	—	—
	0,2	—	—	—	—	$1,49 \pm 0,45$	$2,97 \pm 0,90$
Metoda lui Edmonds și Birnbaum [4]	0,1	—	—	$9,56 \pm 1,56$	$0,96 \pm 0,16$	$3,27 \pm 0,20$	$3,27 \pm 0,20$
	0,05	—	—	—	—	$5,03 \pm 0,18$	$2,52 \pm 0,11$

în timp ce prima crește mult cu pH-ul, a doua rămâne practic constantă. Deci la pH ~ 1 ionul Fe(III) dislocă doi ioni de hidrogen din acidul glicolic formînd un complex cationic, de natură chelatică, cu raportul molar de combinare 1:1, conform schemei de reacție (II).

(Primit: 14 martie 1966)

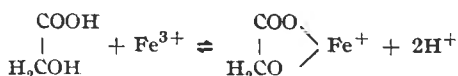
BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 121 (1965).
2. W. Franke, Liebigs Ann. Chem., **475**, 37 (1929).
2. I. Cădăriu, Z. Andrei și G. Niac, Cercetări spectrofotometrice asupra feritaraților (sub tipar).
4. S. Edmonds și N. Birnbaum, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1471 (1941).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXV)*Спектрофотометрические исследования железогликолатов*

(Резюме)

В статье исследуется спектрофотометрическим путем (в видимой и УФ областях) реакция иона Fe(III) с гликолевой кислотой в сильно кислой среде (pH ≈ 1). Полученные результаты свидетельствуют об образовании железогликолевого комплекса хелатного типа с отношением комбинирования 1:1, по схеме:

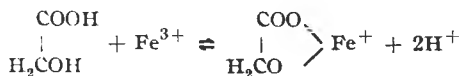


Константа равновесия имеет среднее значение $K = (2,92 \pm 0,40) \cdot 10^{-2}$ при $T = 22^\circ\text{C}$ и ионной силе $\mu = 1,0$ и $K = (1,52 \pm 0,49) \cdot 10^{-1}$ при $T = 22^\circ\text{C}$, $\mu \approx 0,18$.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES
ORGANIQUES (XXV)*Recherches spectrophotométriques sur les ferriglycolates*

(Résumé)

On étudie par voie spectrophotométrique (domaine du visible et de l'ultra-violet) la réaction de l'ion Fe(III) avec l'acide glycolique en milieu fortement acide (pH ≈ 1). Les résultats obtenus attestent la formation d'un complexe kélaté ferriglycolique ayant le rapport de combinaison 1:1, suivant le schéma:



La constante d'équilibre de la réaction a pour valeur moyenne $K = (2,92 \pm 0,40) \cdot 10^{-2}$ à $T = 22^\circ\text{C}$ et pour force ionique $\mu = 1,0$ et $K = (1,52 \pm 0,49) \cdot 10^{-1}$ à $T = 22^\circ\text{C}$ et $\mu = 0,18$.

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XVII)
Studiul spectrofotometric și fotocolorimetric al complexului de clorură de
cupru(II) cu p,p'-diaminodifenilmetan

de

CONSTANTIN GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei și AUREL DORUȚIU

S-a efectuat studiul spectrofotometric și fotocolorimetric asupra combinației complexe obținute cu clorură de cupru (II) și p,p'-diaminodifenilmetan [1], pentru a putea pune în evidență existența și în soluții diluate a combinației complexe sintetizate și pentru a obține unele date privind stabilitatea ei.

Deoarece p,p'-diaminodifenilmetanul este greu solubil în apă, măsurătorile s-au efectuat în soluții etanolice.

Pentru a stabili domeniul de absorbție caracteristic compușilor respectivi, s-au măsurat în primul rând extincțiile soluțiilor etanolice ale p,p'-diaminodifenilmetanului, clorurii de cupru(II) și ale amestecurilor lor în raportul 1:1, cu ajutorul unui spectrofotometru VSU 1 Carl Zeiss (fig.1).

Curba de absorbție a p,p'-diaminodifenilmetanului în soluție etanolică de concentrație 10^{-4} M ($d = 1$ cm) (fig. 1, curba I), prezintă două maxime, la 240 nm și 290 nm, iar cea a clorurii de cupru(II) de aceeași concentrație ($d = 0,5$ cm) (fig. 1, curba II) sau 10^{-3} M ($d = 0,5$ cm) (curba III), prezintă un maxim la 260 nm. Amestecul de volume egale a soluțiilor echimoleculare de sare și bază de concentrații 10^{-4} M ($d = 1$ cm) (fig. 1, curba IV), prezintă aceleași maxime, dar valoarea extincției scade la jumătate, ca și cum în soluție s-ar afla numai p,p'-diaminodifenilmetan de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$ M. Din acest motiv, determinarea raportului de combinare s-a urmărit numai fotocolorimetric, amestecul soluțiilor celor doi componenți fiind colorat galben-verzui. Determinările s-au efectuat cu ajutorul unui electrofotocolorimetru FEK N-57, utilizându-se filtrul 2, cu domeniul de absorbție maximă la 413 nm.

Ca tehnică de lucru s-a folosit metoda amestecurilor continue propusă de Job [2] (amestecuri echimoleculare și neechimoleculare) și metoda seriilor cu concentrații variabile ale unuia dintre componenți, metoda dezvoltată de B a b k o [3] și alți autori [4]. Determinările s-au executat în soluții etanolice pînă la concentrații $2 \cdot 10^{-3}$ M. Cînd se depășește acea-

stă concentrație, începe precipitarea complexului. În metanol se pot face soluții mai concentrate decât $2 \cdot 10^{-3}$ M, dar în acest caz culoarea galben-verde a complexului format nu este stabilă, intensificându-se cu timpul, iar maximul de absorbție se deplasează.

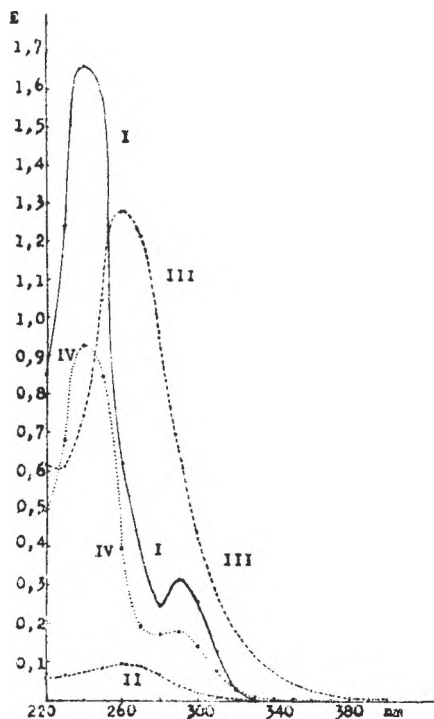


Fig. 1.

În fig. 2 sînt reprezentate curbele de extincție ale amestecurilor continue cu soluții echimoleculare în sistemul: CuCl_2 — p,p'-diaminodifenilmetan — etanol, la concentrațiile $2 \cdot 10^{-3}$ M (curba I), $1,33 \cdot 10^{-3}$ M (curba II) și 10^{-3} M (curba III). Grosimea stratului a fost de 2 cm. Curbele prezintă un maxim la raportul de combinare 1Cu : 1 Bază, raport care s-a obținut și prin sinteză.

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate curbele de extincție ale amestecurilor neechimoleculare ale aceluiași sistem. În fig. 3, în cele trei serii, concentrația soluției de clorură de cupru (II) este 10^{-3} M, iar concentrația soluției de amină a variat de la $5 \cdot 10^{-3}$ M (curba I), la 10^{-2} M (curba II) și la $2 \cdot 10^{-2}$ M (curba III). În toate cele trei cazuri s-a lucrat cu un strat de 1 cm grosime.

Compozițiile maxime au valorile 0,4 (curba I), 0,3 (curba II) și 0,2 (curba III), corespunzînd extincțiilor maxime.

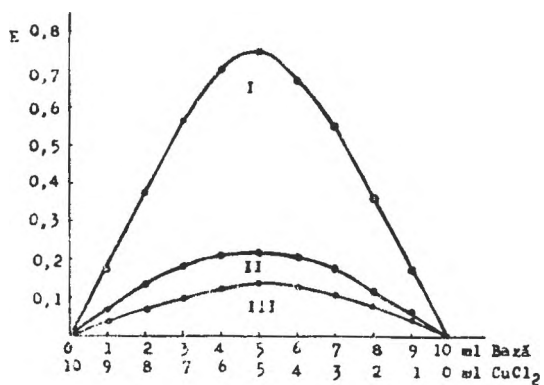


Fig. 2.

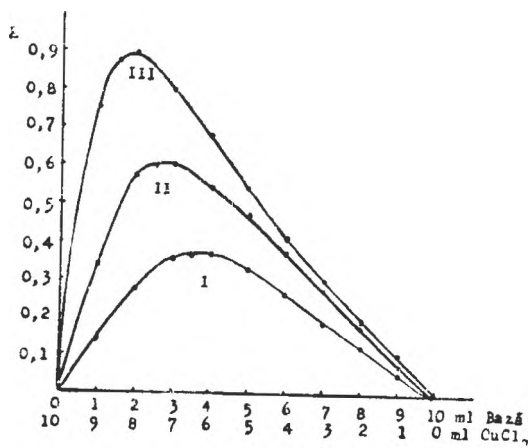


Fig. 3.

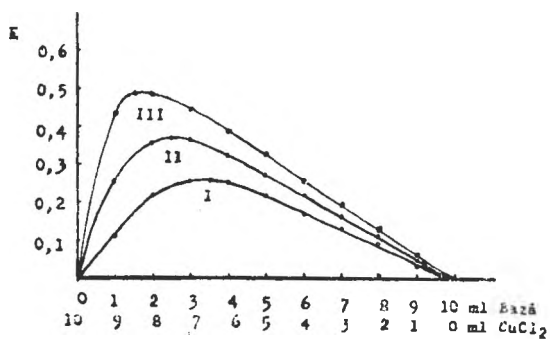


Fig. 4.

Fig. 4 conține rezultatele obținute pentru același sistem. Aici concentrația soluției de clorură de cupru(II) este $5 \cdot 10^{-4}$ M, iar concentrațiile soluției de amină sînt aceleași ca în fig. 4. S-a lucrat cu un strat de 2 cm grosime.

Compozițiile maxime corespunzătoare sînt: 0,35 (curba I), 0,25 (curba II) și 0,20 (curba III).

Datele obținute au fost folosite pentru calcularea constantei de instabilitate, după formula dată de J o b [2] pentru cazul cînd raportul de combinare este mol la mol.

$$K = \frac{C[(p+1)x-1]^2}{(1-2x)(p-1)}$$

în care C este concentrația molară a generatorului de complex; p este raportul dintre concentrațiile molare ale ligandului și ale generatorului de complex; x reprezintă compoziția maximă a amestecului, corespunzătoare valorii maxime a extincției.

În tabelul 1 sînt înscrise toate datele și constantele de instabilitate calculate pentru sistemul studiat.

Tabel 1

Concentrația soluției de CuCl_2 C_1	Concentrația soluției de amină C_2	$p = \frac{C_2}{C_1}$	x	K	K medie
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	5	0,4	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	10^{-2}	10	0,3	$1,47 \cdot 10^{-3}$	
10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	20	0,2	$0,89 \cdot 10^{-3}$	
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10	0,35	$1,50 \cdot 10^{-3}$	
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	20	0,25	$0,95 \cdot 10^{-3}$	
$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	40	0,20	$1,11 \cdot 10^{-3}$	

Pentru verificarea rezultatelor obținute prin metoda lui J o b [2], s-a studiat același sistem și prin metoda indicată de B a b k o [3] și H. J. J o e și A. L. J o n e s [4].

Rezultatele experimentale sînt reprezentate prin curbele din fig. 5. În ambele cazuri s-a plecat de la un volum constant de soluție de clorură cuprică și anume 10 ml, iar volumul total al soluției a fost menținut constant, la 20 ml. În cazul curbei I concentrația soluției de amină a fost egală cu $2 \cdot 10^{-2}$ M, iar grosimea stratului 2 cm. În cazul curbei II concentrația soluției de amină a fost de $5 \cdot 10^{-2}$ M, iar grosimea stratului 1 cm. În ambele cazuri s-a lucrat cu soluții de clorură de cupru (II) de concentrație 10^{-3} M.

Pe baza datelor obținute, s-au calculat constantele de instabilitate, utilizînd formula [3]:

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2(p-1)}{(C_2 - C_1 \cdot p)}$$

în care C_1 și C_2 reprezintă concentrațiile ligandului în două probe diferite, D_1 și D_2 sînt extincțiile corespunzătoare, iar $p = \frac{D_2}{D_1}$. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelul 2. Constantele de instabilitate determinate după

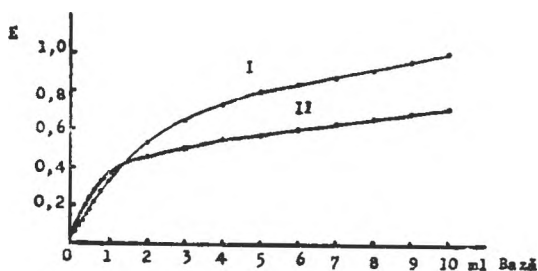


Fig. 5.

Tabel 2

C_1	C_2	D_1	D_2	$p = \frac{D_2}{D_1}$	K	K medie
10^{-3}	10^{-2}	0,325	1,010	3,11	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$
$0,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0,270	1,010	3,74	$3,12 \cdot 10^{-3}$	
$0,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0,172	1,010	5,87	$3,30 \cdot 10^{-3}$	
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,358	0,712	1,98	$3,05 \cdot 10^{-3}$	
$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,320	0,712	2,225	$2,98 \cdot 10^{-3}$	
$1,25 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,228	0,712	3,12	$3,14 \cdot 10^{-3}$	

metoda Job ($K = 1,43 \cdot 10^{-3}$) și după metoda Babko ($K = 3,11 \cdot 10^{-3}$) sînt de același ordin de mărime și destul de concordante.

Comparînd constanta de instabilitate a complexului $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_7\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)$ studiat aici, și constanta de instabilitate ($K = 4,82 \cdot 10^{-4}$) a complexului $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{Bzd}]$ determinată, mai înainte [5], rezultă că complexul clorurii de cupru(II) cu p,p'-diaminodifenilmetan este mai puțin stabil decît cel cu benzidină (Bzd).

(Primit: 15 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. C. G. Macarovici și A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **5**, 1960, 97.
2. P. Job, Ann. Chim. (France), **9**, 113 (1928).
3. A. K. Babko, Fiziko-khimičeski analiz kompleksnîh soedinenii v rastvorah (optičeski metot), Izdatelstvo Akademii nauk SSR Ukrain. Kiev, 1955, p. 137.
4. H. J. Joe și A. L. Jones, Z. analyt. Chem. **129**, 181 (1949).
5. C. G. Macarovici și G. Schmidt, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **13**, 733 (1964).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ДЕРИВАТАМИ (XVII)

Спектрофотометрическое и фотоколориметрическое исследование комплекса хлорида меди (II) с п,п'-диаминодифенилметаном

(Резюме)

Спектрофотометрическим и фотоколориметрическим путем было выявлено наличие и в разбавленных растворах комплекса $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{п,п}'\text{-диаминодифенилметан})]$, синтезированного ранее [1] и была определена константа неустойчивости ($K = 1,43 \cdot 10^{-3}$). Этот комплекс менее устойчив, чем соответствующий комплекс с бензидином ($K = 4,8 \cdot 10^{-4}$), исследованный в одной из предыдущих наших работ [5].

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XVII)

Étude spectrophotométrique et photocolorimétrique du complexe de chlorure de cuivre (II) avec du p,p'-diamino-diphénylméthane

(Résumé)

Par la voie spectrophotométrique et photocolorimétrique les auteurs ont mis en évidence l'existence également en solutions diluées du complexe $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{p,p}'\text{-diaminodiphénylméthane})$, synthétisé antérieurement [1] et ont déterminé la constante d'instabilité ($K = 1,43 \cdot 10^{-3}$). Ce complexe est moins stable que le complexe correspondant avec de la benzidine ($K = 4,8 \cdot 10^{-4}$), déterminé dans un travail précédent [5].

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XVIII)
Spectrele IR ale unor combinații complexe cu p,p'-diaminodifenilmetan
și săruri anorganice

de

CONSTANTIN GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei și AUREL DORUȚIU

Pentru a avea unele indicații asupra structurii complexelor sintetizați [1] de la p,p'-diaminodifenilmetan cu diferite săruri anorganice, s-au înregistrat spectrele de absorbție în IR ale p,p'-diaminodifenilmetanului și ale următoarelor combinații:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ | 4. $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ |
| 2. $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ | 5. $\text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ |
| 3. $\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ | 6. $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ |
| 7. $\text{H}_2\text{N}-\text{C H}_4-\text{CH}_2-\text{C H}_4-\text{NH}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')$ | |

Spectrele IR au fost înregistrate cu un aparat UR-10 Zeiss-Jena, pentru regiunea spectrală 400-3600 cm^{-1} .

Substanțele au fost examinate sub formă de pastile în bromură de potasiu. Numerele de undă în cm^{-1} pentru unele vibrații de legătură sînt trecute în tabelul 1.

Rezultate și discuții. Compoziția combinațiilor complexe studiate este asemănătoare cu aceea a combinațiilor corespunzătoare cu benzidina [2], raportul de combinare dintre generatorul de complex și ligand fiind în primii patru complecși 1:1, iar în ceilalți doi 1:2.

Considerînd de la început că ligandul se leagă de generatorul de complex prin intermediul grupării aminice, am urmărit schimbările ce se petrec la nivelul grupării NH_2 cînd aceasta este angajată în complex, în comparație cu spectrul aminei libere.

În spectrul aminei libere, în stare solidă, pentru banda corespunzătoare vibrației de alungire antisimetrică $\nu_a\text{NH}_2$ apar două maxime, la 3446 și 3415 cm^{-1} . Banda corespunzătoare vibrației de alungire simetrică $\nu_s\text{NH}_2$ este situată la 3338 cm^{-1} . Maximul de la 3213 cm^{-1} se atribuie

primei armonice superioare a benzii foarte intense de deformare δNH_2 , care se află la 1630 cm^{-1} . Vibrația de alungire $\nu\text{C}-\text{N}$ apare în amina liberă dedublată, prezentînd două maxime, la 1290 și 1279 cm^{-1} .

În spectrul IR al combinațiilor: $[\text{CuCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, $[\text{CuSO}_4 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, $[\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$ și $[\text{HgCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, în comparație cu spectrul bazei libere, vibrațiile de alungire antisimetrice și simetrice ν_a și ν_s ale grupării NH_2 , sînt deplasate cu $80-100\text{ cm}^{-1}$ spre numere de undă mai mici, datorită legării grupării NH_2 în complex (tabelul 1).

De asemenea vibrațiile δNH_2 , $\delta'\text{NH}_2$ și $\nu\text{C}-\text{N}$ sînt deplasate în complecși spre numere de undă mai mici, față de baza liberă. La complexul $[\text{CuSO}_4(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, între $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ apare o bandă intensă cu mai multe maxime, care se datoresc anionului SO_4^{2-} .

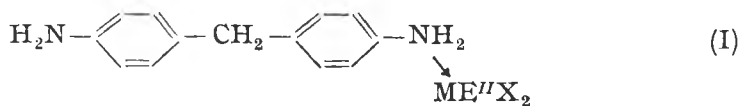
Aceste fapte dovedesc că legătura dintre metal și p,p'-diaminodifenilmetan se face prin atomul de azot și că această legătură influențează vibrațiile grupărilor NH_2 și legăturilor $\text{C}-\text{N}$. În cazul acestor patru combinații studiate, nici una din grupările NH_2 nu rămîne liberă în urma formării complexului cu ionul metallic.

Altfel se prezintă situația în cazul complecșilor: $[\text{MnCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$ și $[\text{NiCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, unde apar cîte două feluri de vibrații de alungire $\nu_a\text{NH}_2$ și $\nu_s\text{NH}_2$, respectiv de deformare δNH_2 și de alungire $\nu\text{C}-\text{N}$.

Unele benzi se află la numere de undă mai mari, datorită funcției aminice libere, altele sînt deplasate spre numere de undă mai mici, corespunzătoare funcției aminice legate în complecși (tabelul 1).

La toți complecșii studiați apar benzi intense între $1000-1100\text{ cm}^{-1}$, care în baza liberă au o intensitate foarte mică. Intensificarea acestei benzi se datorește formării complexului [2]. M. E. Baldwin [3] presupune că banda din regiunea $1067-1085\text{ cm}^{-1}$ trebuie atribuită unei vibrații de alungire a moleculei în compușii cu substituenți la atomul de carbon. Dar această bandă s-ar putea atribui și unei noi deformații a grupării NH_2 , atunci cînd aceasta se leagă în complex, după cum arată G. Newman și D. B. Powell [4].

Considerații asupra structurii complecșilor studiați. Din situația benzilor $\nu_a\text{NH}_2$, $\nu_s\text{NH}_2$, δNH_2 și $\nu\text{C}-\text{N}$ în spectrele IR ale complecșilor: $[\text{CuCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, $[\text{CuSO}_4(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$ și $[\text{HgCl}_2(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')]$, în care raportul de combinare Metal : Bază este 1 : 1, se poate trage concluzia că ambele grupări aminice sînt legate în complex. Dacă moleculele acestor combinații complexe ar fi monomere, adică de forma :



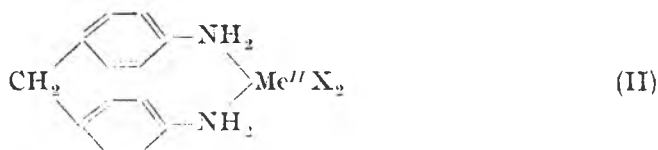
atunci în spectrul IR al acestor substanțe ar trebui să apară două feluri de vibrații: unele la numere de undă mai mari, corespunzătoare grupării

Tabel 1

Nr. crt.	Combinatia	ν_2 NH ₂ liber	ν_3 NH ₂ liber	ν_4 RH ₃ legat	ν_5 NH ₂ legat	δ' NH ₂	δ NH ₂ liber	δ CH legat	δ C-H alifatic	ν C-N liber	ν C-N legat
1	CuCl ₂ (R-CH ₂ -R')			3303 i	3233 i	3115 sm		1570 i	1442 sm		1225 sm
2	CuSO ₄ (R-CH ₂ -R')			3279 i	3235 i	3140 m		1590 i	1445 s		1230 i
3	ZnCl ₂ (R-CH ₂ -R')			3276 i	3242 i	3137 mi		1590 i	1440 sm		1220 m
4	HgCl ₂ (R-CH ₂ -R')			3275 i	3223 i	3130 i		1591 i	1440 sm		1225 i
5	MnCl ₂ ·2(R-CH ₂ -R')	3450 mi	3321 i	3300 i	3256 i	3100 i	1620 i	1580 m	1442 sm	1290 m 1277	1245 m
6	NiCl ₂ ·2(R-CH ₂ -R')	3475- 3390 i (u)	3319 i	3270 i	3230 i	3138 i	1620 i	1590	1442 m	1275 s	1238 m
7	P,p'-(H ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ CH ₂	3446 i 3415 i	3338 i			3213 mi	1630 i		1440 sm	1290 1279 mi	

aminice libere și altele deplasate spre numere de undă mai mici, corespunzătoare grupării aminice legate în complex. În spectrele IR ale acestor combinații se înregistrează numai frecvențele ν_{NH_2} , ν_{NH} , δ_{NH_2} și $\nu_{\text{C-N}}$ deplasate spre numere de undă mai mici. Prin urmare, acești complecși trebuie să aibă o altă formulă structurală.

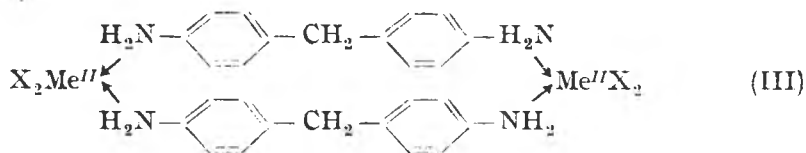
Dacă moleculele ar fi monomere, atunci complecșii ar avea formula :



Structura complecșilor bazată pe formulările date de F. Kauffler [5] benzidinei și p,p'-diaminodifenilmetanului, implică o tensiune mare în moleculele respective, din care cauză acești complecși ar avea o stabilitate mică.

În realitate, complecșii cu p,p'-diaminodifenilmetan, cu benzidină și cu 2,7-diaminofluoren, care se aseamănă între ei, se obțin foarte ușor și sînt destul de stabili, chiar în soluție.

Formula probabilă a acestor complecși este forma dimeră, în care raportul de combinare Metal : Bază de 1 : 1 se păstrează. Această structură dimeră se poate reprezenta astfel :



în mod analog cu complecșii benzidinei și 2,7-diaminofluorenului cu clorura de cupru (II) [2]. Rațional aceste combinații trebuie să fie reprezentate prin formula :

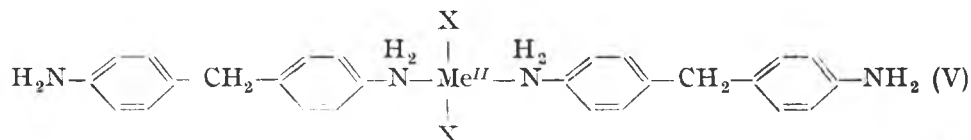


Nu trebuie exclusă nici posibilitatea unei polimerizări mai înalte, de formă lineară.

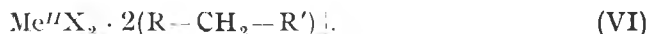
Desigur, o dovadă a dimerizării sau polimerizării mai înalte ar fi determinarea greutății moleculare, dar pentru combinațiile cu p,p'-diaminodifenilmetan menționate, nu s-a găsit un solvent potrivit pentru a se putea realiza astfel de determinări.

Șpectrele de absorbție IR ale ultimilor doi complecși studiați, $[\text{MnCl}_2 \cdot 2(\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}')]]$ și $[\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}')]$, în care raportul de combinare Metal : Bază este 1 : 2, prezintă două feluri de vibrații ν_{NH_2} , ν_{NH} , δ_{NH_2} și $\nu_{\text{C-N}}$. Unele se află la numere de undă mai mari, datorită grupării aminice libere și altele deplasate spre numere de undă mai mici, corespunzătoare grupării aminice legate în complex. Formula probabilă a acestor

ultime două combinații complexe este forma monomerică, p,p'-diaminodifenilmetanul legându-se coordinativ de ionul metalic, numai printr-o singură grupare aminică, a doua rămânând liberă. Structura acestor combinații se poate reprezenta astfel:



Rațional, aceste substanțe trebuie să fie formulate astfel:



Pentru elucidarea completă a structurii acestor complecși, sînt necesare și alte studii.

(Primit: 15 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. C. G. Macarovic și A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **5**, 97 (1960).
2. C. G. Macarovic și G. Schmidt, Rev. Roumaine Chim. **9**, 51 (1964).
3. M. E. Baldwin, Spectrochim. Acta, **18**, 1455 (1962).
4. G. Newman și D. B. Powell, J. Chem. Soc. **1962**, 3447.
5. F. Kaufler, Liebigs Ann. Chem., **351**, 151 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3250 (1907).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ДЕРИВАТАМИ (XVIII)

Спектры ИК некоторых комплексных соединений с p,p'-диаминодифенилметаном и неорганическими солями

(Резюме)

Были зарегистрированы спектры ИК нескольких комплексных соединений синтезированных ранее [1], исходя из p,p'-диаминодифенилметана и некоторых неорганических солей Cu, Zn, Hg, Mn, Ni. Обсуждается их структура, при наблюдении за изменениями, имевшими место на уровне группировки -NH₂, когда последняя включается в комплекс, по сравнению с спектром свободного диамина. Даются самые вероятные формулировки III и IV для комплексов с Cu, Zn, Hg, а V и VI для комплексов с Mn и Ni. Во всех этих случаях допускается „растянутая” структура для p,p'-диаминодифенилметана, а не структура предложенная Кауфлером.

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XVIII)

Les spectres IR de combinaisons complexes avec du p,p'-diaminodiphénylméthane et des sels minéraux

(Résumé)

Les auteurs ont enregistré les spectres IR de quelques combinaisons complexes, synthétisées auparavant [1], de p,p'-diaminodiphénylméthane et de sels minéraux de Cu, Zn, Hg, Mn, Ni. On discute les changements qui se produisent au niveau du groupement NH_2 , lorsque celui-ci est engagé dans le complexe, en comparaison avec le spectre de la diamine libre. On donne les formulations les plus probables, III et IV pour les complexes avec Cu, Zn, Hg, V et VI pour les complexes avec Mn et Ni. Dans tous ces cas on admet la structure "étendue" pour p,p'-diaminodiphénylméthane et non pas celle qu'a donnée Kauffler.

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XIX)

Studiul spectrofotometric, fotocolorimetric și spectrele röntgen ale unor combinații complexe cu săruri de cupru (II) ale acizilor alifatici și p,p'-diaminodifenilmetan

de

CONSTANTIN GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei și AUREL DORUȚIU

Într-o notă anterioară [1] s-a arătat modul de sinteză și proprietățile unei serii de combinații complexe cu p,p'-diaminodifenilmetan și săruri de cupru(II) ale acizilor organici alifatici (C₁...C₆, și C₈). Compoziția unora dintre aceste combinații este asemănătoare cu aceea a combinațiilor corespunzătoare cu benzidina [2]. Principalele tipuri de complecși obținuți au fost:

1. [Cu ac₂ · Bază · xH₂O]
2. [2Cu ac₂ · Bază]
3. [2Cu ac₂ · Bază]ac
4. [3Cu ac₂ · 2Bază]
5. [4Cu ac₂ · 3Bază]

ac = acid alifatic

Bază = p,p'-diaminodifenilmetan

În afară de aceste tipuri obținute prin sinteză, e foarte probabil că în soluție se pot forma și alte tipuri care nu au putut fi izolate. Condițiile de sinteză (concentrație, temperatură, acid în exces, natura solventului etc.) au determinat separarea numai a acelor combinații care au produsul de solubilitate cel mai mic.

Pentru a determina rapoartele de combinare dintre sărurile de cupru (II) ale acizilor organici și p,p'-diaminodifenilmetan aflate în soluție, s-a efectuat un studiu fotocolorimetric asupra unora dintre substanțele sintetizate. Mai întâi s-au înregistrat curbele de absorbție cu un spectrofotometru Beckmann ale acetatului și propionatului de cupru (II), singure și în amestec cu p,p'-diaminodifenilmetan, cu sau fără adaus de acid liber, în soluții metanolice și etanolice în condițiile indicate în fig. 1 și 2.

Din observarea acestor spectre de absorbție, se vede că atât acetatul cât și propionatul de cupru(II) singure în soluții alcoolice, prezintă un maxim de absorbție în jur de 700 nm și o creștere continuă a absorbției de la

500 spre 300 nm. În soluții alcoolice cu adaus de 5%, 20% sau 35% acid acetic, respectiv propionic, în afară de maximul de la 700 nm se înregistrează încă un maxim în jur de 375 nm. Aceste date corespund cu cele indicate de Ryutaro Tsuchida, Schoichiro Yamada [3] și Hiroji Nakamura [4], care trag concluzia că maximul de la 375 nm s-ar datora formării legăturii Cu—Cu în sărurile de cupru(II) cu acizii organici alifatici. În amestecurile 1 : 1 și 2 : 1 de acetat de cupru (II) sau propionat de cupru (II) și bază în soluții alcoolice cu adaus de acid acetic, respectiv acid propionic, apare pe curbele de absorbție același maxim în jur de 375 nm. De asemenea și în cazul soluției alcoolice cu 5% acid acetic a complexului sintetizat [1] $[2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Bază}] \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})$ se observă același maxim în jur de 375 nm, mai atenuat. De aici rezultă că și în cazul substanțelor complexe sintetizate de noi există legătura Cu—Cu, așa cum de fapt s-au formulat într-o lucrare anterioară [1], pe baza spectrelor IR.

În continuare, pentru stabilirea raportului de combinare în soluție, s-au studiat fotocolorimetric, prin metoda amestecurilor continue [5], sistemele :

A. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — p,p'-diaminodifenilmetan — metanol (etanol)

B. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ — p,p'-diaminodifenilmetan — metanol (etanol).

1. Pentru sistemul A în metanol, maximul de pe curba abaterilor de la aditivitate corespunde raportului 2Cu : 3Baze, care nu a fost obținut prin sinteză. Această deplasare a maximului de absorbție se datorește probabil, stabilității mai mici a complexului în metanol, precum și unui echilibru existent în soluție între mai multe tipuri de complecși. Curba I din figura 3 reprezintă variația extincției amestecurilor continue de soluții echimoleculare de acetat de cupru (II) și p,p'-diaminodifenilmetan, de concentrații 10^{-2} M în metanol. În acest caz s-a utilizat filtrul 1 cu domeniul de absorbție maximă la 360 nm și o cuvă de 1 cm.

2. Efectuând studiul sistemului A în etanol, maximul de pe curba abaterilor se înscrie aproximativ la raportul 2Cu : 1 Bază, corespunzând substanței sintetizate.

În figura 3, curba II, se arată rezultatele obținute prin studiul acestui sistem, lucrându-se cu soluții de concentrații $5 \cdot 10^{-3}$ M în etanol, cu același filtru 1 și cu o cuvă de 2 cm.

3. O deplasare a maximelor de absorbție spre raportul 2 Cu : 3 Bază, se observă și în cazul când determinările se efectuează în soluții etanolice cu adaus de 5% acid acetic, cu filtrul 1, cu o cuvă de 2 cm, concentrația soluțiilor de sare și bază fiind 10^{-2} M (fig. 3, curba III).

4. În cazul sistemului B în metanol, maximul de pe curba abaterilor apare la un raport de 2 Cu : 3 Baze (care nu s-a obținut prin sinteză) datorită probabil echilibrului din soluție între complecși diferiți. În fig. 4 este reprezentată curba de extincție pentru acest sistem (curba I). Am lucrat cu soluții de propionat de cupru (II) și de bază de concentrații 10^{-2} M, filtrul 1 și cu o cuvă de 1 cm.

5. În cazul sistemului B în etanol cu adaus de 5% acid propionic, maximul de pe curba abaterilor apare la același raport 2 Cu : 3 Baze.

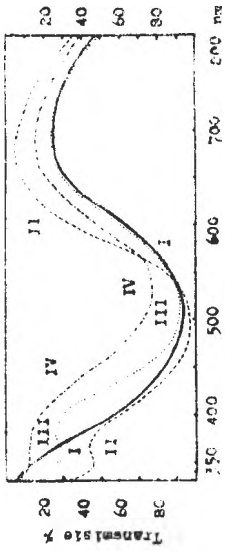


Fig. 2.

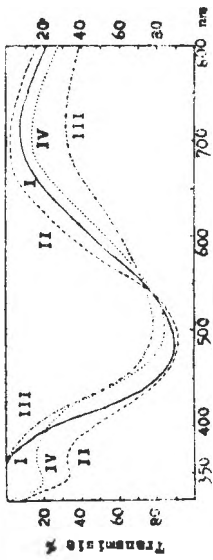


Fig. 1.

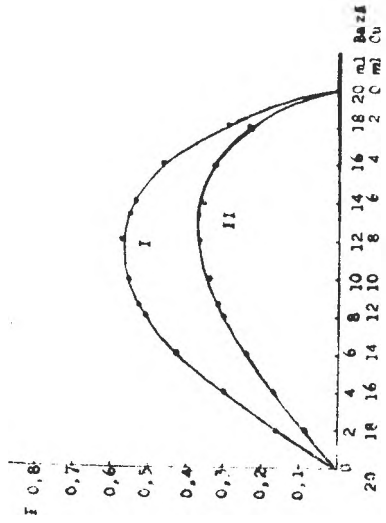


Fig. 4.

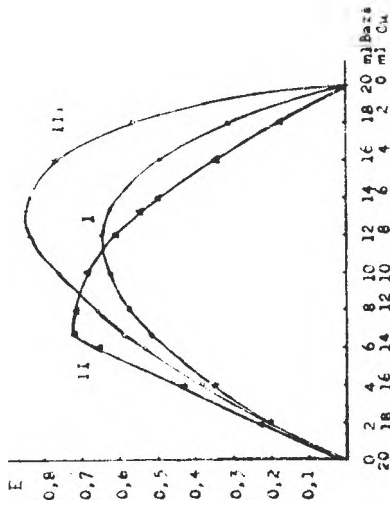


Fig. 3.

Determinările s-au efectuat cu soluții 10^{-2} M, utilizând filtrul I și o cuvă de 1 cm (fig. 4, curba II). La aceste concentrații nu s-a putut lucra în soluții etanolicе, fără adaos de acid liber, din cauza apariției unui precipitat.

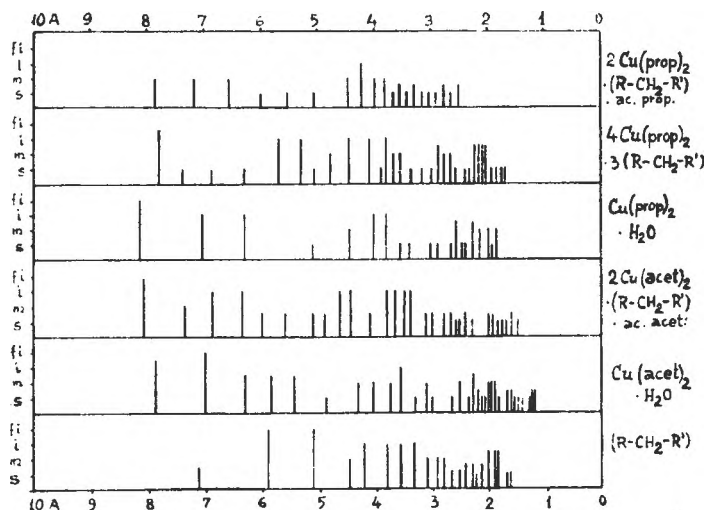


Fig. 5.

Analizele röntgenografice s-au efectuat folosindu-se metoda pulberilor, cu ajutorul unui aparat prevăzut cu camere Debye—Scherrer, cu fascicol monocromatic de raze X și anticatod de cupru ($\lambda_{k\alpha} = 1,539$ Å).

Au fost analizate următoarele combinații complexe:

1. $[2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')] \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})$
2. $[2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot (\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})$
3. $[4\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 3(\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}')] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})$

Pentru comparare, s-au utilizat acetatul și propionatul de cupru și p,p'-diaminodifenilmetan.

Din diagramele de difracție obținute s-au calculat constantele d/n . În fig. 5 sînt reprezentate liniile de difracție, ale căror intensități s-au evaluat vizual, iar în tabelul I sînt trecute valorile d/n . În general s-au putut distinge între 20 și 31 linii, către sfîrșitul spectrelor aparînd linii foarte slabe.

Comparînd spectrele röntgen ale combinațiilor complexe studiate pe de o parte între ele și pe de altă parte cu spectrele bazei și ale acetatului respectiv propionatului de cupru (II), se constată diferențieri, ceea ce ne permite să considerăm că substanțele analizate sînt indivizi chimici diferiți. Considerații asupra structurilor au fost date într-o lucrare anterioară [6] pe baza spectrelor IR.

(Primit: 15 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. C. G. Macarovicici și A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, 75 (1963); „Vol. omagial Acad. R. Ripan,” sub tipar.
2. C. G. Macarovicici și G. Schmidt, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 59, 245 (1959); Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem **5**, 103 (1960).
3. Ryutaro Tsuchida și Shoichiro Jamada, *Nature*, **176**, 1171 (1955); **178**, 1192 (1956).
4. Shoichiro Jamada, Hiroji Nakamura și Ryutaro Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 953 (1957) și **31**, 303 (1958).
5. P. Job, Ann. Chim. (France), **9**, 113 (1928).
6. C. G. Macarovicici și A. Doruțiu, „Vol. omagial Acad. R. Ripan”, sub tipar.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ДЕРИВАТАМИ (XIX).

Спектрофотометрическое, фотоколориметрическое исследование и рентгеновские спектры некоторых комплексных соединений с солями меди(II) алифатических кислот и п,п'-диаминодифенилметана

(Резюме)

В предыдущих синтезах был получен ряд комплексных соединений, исходя из солей меди (II) алифатических кислот ($C_1 \dots C_6$ и C_8) и п,п'-диаминодифенилметана. На кривых абсорбции в UV и видимой областях некоторых из этих комплексов в спиртовых растворах, с прибавлением уксусной, соответственно пропионовой кислот или без них, кроме максимума от 700 nm, зарегистрированного для ацетата или пропионата меди, отмечается ещё максимум и при 375 nm. Последний максимум является результатом образований связи Cu—Cu, согласно предположению Р. Цушида и сотрудников (3,4), а также как предполагалось в одной из предыдущих работ на основе спектров IR.

Путем фотоколориметрического исследования методом непрерывных смесей систем, ацетат (пропионат) Cu II—п,п'-диаминодифенилметан—метиловый спирт (этанол) получают в некоторых случаях соединительные отношения, соответствующие синтезированным веществам. В других случаях получают различные соединительные отношения, вероятно как результат равновесия между различными комплексами, которые могут сосуществовать в растворе. По условиям синтеза (концентрация, температура, избыток органической кислоты, природа растворителя и т. д.) выделяются лишь те соединения, которые имеют самое низкое произведение растворимости. Сравнительные рентгеновские спектры исследованных комплексных соединений со спектрами свободного основания и ацетата, соответственно пропионата меди, авторы пришли к заключению, что рассмотренные вещества являются различными химическими разновидностями, о чем свидетельствует и химический анализ.

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XIX)

Étude spectrophotométrique, photocolorimétrique et spectres Roentgen de combinaisons complexes avec des sels de cuivre (II), des acides aliphatiques et du p,p'-diaminophénylméthane

(Résumé)

Dans les synthèses antérieures [1] avec des sels de Cu(II) des acides aliphatiques ($C_1 \dots C_6$ et C_8) et de p, p'-diaminodiphénylméthane, on a obtenu une série de combinaisons complexes. Sur les courbes d'absorption dans l'UV et le visible de certaines de ces substances complexes en solutions alcooliques, avec ou sans addition d'acide soit acétique, soit propionique, outre le maximum à 700 nm enregistré pour l'acétate ou le propionate de Cu(II), on en-

registre encore un maximum à 375 nm. Ce dernier maximum est dû à la formation d'une liaison Cu—Cu, selon les vues de R. T s u c h i d a et de ses collaborateurs [3,4], ce que nous avons supposé également dans un travail antérieur [2], sur la base des spectres IR.

L'étude photolorimétrique par la méthode des mélanges continus des systèmes, acétate (propionate) de Cu(II)-p, p'-diaminodiphénylméthane—méthanol (éthanol), permettent d'obtenir dans certains cas des rapports de combinaison correspondant aux substances synthétisées. Dans d'autres cas on obtient des rapports de combinaison différents, qui peuvent coexister en solution. Suivant les conditions de synthèse (concentration, température, acide organique en excès, nature du dissolvant etc.) on ne sépare que les combinaisons qui ont le plus petit produit de solubilité.

En comparant les spectres Roentgen des combinaisons complexes étudiées aux spectres de la base libre et, respectivement, de l'acétate ou du propionate de Cu(II), on a conclu que les substances analysées sont des espèces chimiques différentes, comme il résulte également de l'analyse chimique.

CONTRIBUȚII LA DOZAREA ELECTROMETRICĂ A FENOLULUI

Notă de laborator

de

E. SCHÖNBERGER

Metoda de dozare bromometrică a fenolului se bazează pe reacția de bromurare în mediu acid, cînd în funcție de condițiile de lucru se fixează de la unu la trei atomi de brom la molecula de fenol.

Metoda propusă de K o p p e s c h a a r [1] încă din secolul trecut, preconizează adăugarea unui mare exces de brom și retrăgerea excesului nereacționat pe cale iodometrică. Metoda propusă stîrnește multe discuții în literatură și J. M l o d e c k a [2] făcînd o analiză amănunțită a ei constată că rezultatele nu sînt în general reproductibile.

Sînt descrise în literatură și încercări de dozare cu brom generat direct în vasul de titrare, măsurîndu-se reactivul produs pe cale coulometrică. Determinarea punctului final se poate efectua în acest caz în diverse feluri. Z y l și M u r r a y [3] folosesc metoda biamperometrică, G. N. S k r y m n i k o v a și N. I. M a t v e e v a [4] precum și F. C u t a și Z. K u c e r a [5] determină punctul final pe cale amperometrică, H. I. L i c h t e n s t e i n [6] și K o z a k și F e r n a n d o [7] măsoară curentul de electroliză la potențial constant.

Confruntînd datele din literatură precum și propriile noastre rezultate, constatăm neconcordanțe serioase, pe marginea cărora ne propunem a face unele observații.

1. Metoda de determinare a punctului final prin biamperometrie nu dă rezultate reproductibile. În prezența bromfenolului rezultat în reacția de bromurare curentul de difuziune la un exces dat de brom rămîne mult sub valoarea curentului la același exces de brom, dar în lipsa bromfenolului.

Pentru a găsi explicație la acest fenomen, am înregistrat curbele de polarizare ale unor electrozi de platină lucioasă staționare și rotitoare, scufundate în soluții acide de bromuri, în prezența și lipsa fenolului. Se constată că în soluții fenolice curbele nu reproduc pe acelea înregistrate în lipsa fenolului și la polarizări repetate nu se reproduc între ele.

2. Metoda de determinare amperometrică a punctului final este dificil de realizat întrucît necesită curent de electroliză riguros constant. Numai cu această condiție se pot face determinări de curenți la intervale egale de timp, pentru a trasa curba de titrare amperometrică.

3. În soluția fenolică generarea bromului este limitată de densitatea de curent. Conform observațiilor noastre, dacă densitatea curentului depășește 10 mA/cm^2 , rezultatele nu mai sînt reproductibile randamentul de curent nemaifiind cantitativ.

Luînd în considerare observațiile de mai sus, am instituit o metodă potențiometrică pentru determinarea punctului final al titrării coulometrice. Într-adevăr, în vasul de titrare, la punctul final apare un exces de molecule de brom care, împreună cu ionii de brom din soluție, realizează un sistem redox reversibil, al cărui potențial se poate determina scufundîndu-se un electrod de platină lucioasă în soluție, și măsurîndu-i potențialul în raport cu un electrod saturat de calomel. Lucrînd în acest fel, se obțin rezultate reproductibile în limita preciziei și reproductibilității măsurătorilor coulometrice, cu condiția ca soluția supusă electrolizei să fie suficient de acidă ($\text{pH} \sim 1$) iar conținutul de fenol să fie în limitele $1 - 10 \text{ mg/l}$.

Modul de lucru. Într-un vas de electroliză (pahar de 400 ml) prevăzut cu doi electrozi de platină generatori, avînd suprafața de cca $0,5 \text{ cm}^2$ (electrodul negativ este izolat cu o eprubetă avînd un capilar în capăt), un electrod de platină lucioasă și un electrod saturat de calomel, se introduce soluția de bază avînd compoziția:

5 ml Br Na 1 m
5 ml H_2SO_4 1 m
200 ml apă distilată.

Se conectează electrozii generatori la o sursă de curent continuu printr-un coulometru și un miliampermetru. Electrozii indicatori se conectează la un montaj potențiometric. Se pornește electroliza la un curent de $2-3 \text{ mA}$ pînă ce diferența de potențial atinge valoarea de 600 mV , valoarea corespunzătoare punctului final. Se pregătește coulometrul, se adaugă soluția în limitele de concentrație indicate, și soluția se supune din nou electrolizei pînă ce diferența de potențial revine la valoarea de 600 mV .

Tabel 1

Nr.	Fenol mg.	H_2SO_4 1m ml	Apă ml	Echivalenți brom / Echivalenți fenol	mA
1	1,49	2	200	1,56	4
2	1,49	2	200	1,68	4
3	1,49	4	200	1,82	4
4	1,49	4	200	1,79	4
5	1,49	4	200	1,85	4
6	1,49	8	200	1,82	4
7	1,49	4	400	1,85	4
8	1,49	4	400	1,79	4
9	1,49	4	1000	1,82	4

Determinările de fenol în aceste condiții nu sînt influențate de prezența acetonei — produs secundar la fabricarea fenolului — chiar la cantități de acetonă egale cu cele ale fenolului.

Tabel 2

Nr.	H ₂ SO ₄ lm ml	Fenol mg	Acetonă mg	Apă ml	Echivalenți brom Echivalenți fenol
1	4	1,49	1,5	200	1,85
2	4	1,49	1,5	200	1,85
3	4	1,49	1,5	200	1,82

La determinarea cantităților mai mici de fenol decît cele indicate, determinările devin nesigure din cauza inerției electrozului indicator în soluții fenolice.

(Primit: 5 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. W. F. Koppeschaar, *Z. Analyt. Chem.* **15**, 233 (1876).
2. J. Mlodecka, *Rev. Chim. (București)* **10**, nr. 6, 343 (1957).
3. Zyl și Murray, în *Lingane, Electroanalytical Chemistry* N. Y. 1958.
4. G. N. Skrymnikova și Matveeva, *Chem. Abstr.* **61**, 1673 d (1964).
5. F. Cuta și Z. Kucera, *Z. Analyt. Chem.* **166**, 385 (1959).
6. H. J. Lichtenstein, *Chem. Abstr.* **53**, 5978 (1960).
7. G. S. Kozak și Qu. Fernando, *Z. Analyt. Chem.* **199**, 210 (1963).

К ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФЕНОЛА

(Резюме)

В представленной работе предлагается кулонометрический метод дозирования фенола путем произведения брома, имея в качестве указателя для конечной точки потенциометрический метод. В достаточно кислотных растворах результаты можно воспроизвести в пределах, допущенных кулонометрическим определением. Метод можно применить в растворах, содержащих ацетон.

CONTRIBUTIONS TO ELECTROMETRICAL DETERMINATION OF PHENOL

(Summary)

The author suggests a coulometrical method of dosing the phenol through engendering of bromine, having the potentiometrical method as indicator for the final point. In solutions which are sufficiently acid the results are reproducible in the limits allowed by the coulometrical determination. The method can be applied in solutions which contain acetone.

RECENZII

Un curs universitar util: Fizica teoretică de Dr. Mircea VasIU.

Editura Didactică și Pedagogică pune la dispoziția studenților și celor interesați cursuri utile din cele mai variate domenii ale științei. Între acestea se situează și cursul intitulat: *Fizică teoretică* redactat de Dr. Mircea VasIU, lector la Universitatea „Babeș-Bolyai” din Cluj.

Apariția acestui curs umple un gol în literatura de specialitate din domeniul fizicii teoretice pentru facultățile de chimie din țara noastră.

Trebue să observăm că autorul și-a asumat, publicând această lucrare, o sarcină pe cât de importantă pe atât de dificilă și anume de a concentra într-un volum de 405 pagini o serie de cunoștințe de fizică teoretică, începînd cu cele de mecanică teoretică clasică și sfîrșind cu cele de mecanică cuantică.

Lectura cursului duce la concluzia că autorul a dus la bun sfîrșit această sarcină, cîștigîndu-și prin aceasta un merit incontestabil.

Scopul lucrării este de a pune la îndemîna studenților chimiști și chimiștilor în general un manual care să conțină un număr de elemente de fizică teoretică clasică și modernă, absolut indispensabile înțelegerii problemelor de chimie, deoarece în prezent nu se mai poate concepe o cercetare fundamentală în chimie care să nu facă apel, în general la cunoștințe de fizică și la anumite metode de calcul matematic, și în special la cunoștințe de fizică teoretică.

În prefața lucrării, Dr. M. VasIU scoate în evidență importanța fizicii teoretice pentru chimie și modul în care a conceput acest manual. Se subliniază că este destinat studenților facultăților de chimie și că este conceput „ca o încercare de introducere în unele

chestiuni de fizică teoretică”. Autorul arată că în elaborarea acestui manual s-a bazat pe faptul că studenții cărora i se adresează au cunoștințele necesare de fizică generală și de matematici generale.

Partea întâia a manualului este consacrată unor probleme de mecanică teoretică, necesare înțelegerii celorlalte chestiuni de fizică teoretică.

În partea a doua și a treia se analizează unele probleme de teoria cîmpului electromagnetic și de teoria relativității restrînse. Probleme de termodinamică și fizică statistică sînt studiate în partea a patra a manualului.

Partea a cincea este consacrată unor probleme de mecanică cuantică, căreia autorul îi acordă o pondere mai mare. Aceasta este firesc, dacă avem în vedere importanța deosebită a mecanicii cuantice în cercetările teoretice de chimie (chimie cuantică).

Problemele tratate în curs sînt dezbătute cu competență. Demonstrațiile matematice sînt riguroase, expunerea concentrată dar clară.

Problemele cu implicații filozofice sînt analizate prin prisma filozofiei marxist-leniniste, autorul luînd poziție împotriva denaturărilor idealiste. În același timp menționează în bibliografie, contribuțiile fizicienilor și filozofilor români și străini în lupta dusă împotriva acestor denaturări.

Autorul a utilizat în elaborarea acestui manual un număr foarte mare de articole și cărți din literatura de specialitate din țară și străinătate.

Trebue scos în evidență faptul că bibliografia a fost trecută prin filiera personalității autorului, care a imprimat manualului un mod propriu de a privi fizica teoretică pentru facultățile de chimie, în sensul unei

ridicări continue a nivelului de cunoștințe al studenților, cunoștințe care ulterior vor constitui baza unei înțelegeri profunde a fenomenelor fizice și chimice.

Inerent unei prime ediții, în manual s-au strecurat câteva scăpări de tipar în text și în unele formule.

O parte din acestea au fost trecute în erată. Restul, pe care, probabil, autorul le-a observat, nu au fost trecute din cauza că erata în general nu poate include decât un număr redus de scăpări în text sau în formule. Desigur că autorul le va lua în considerare la o eventuală reeditare a manualului.

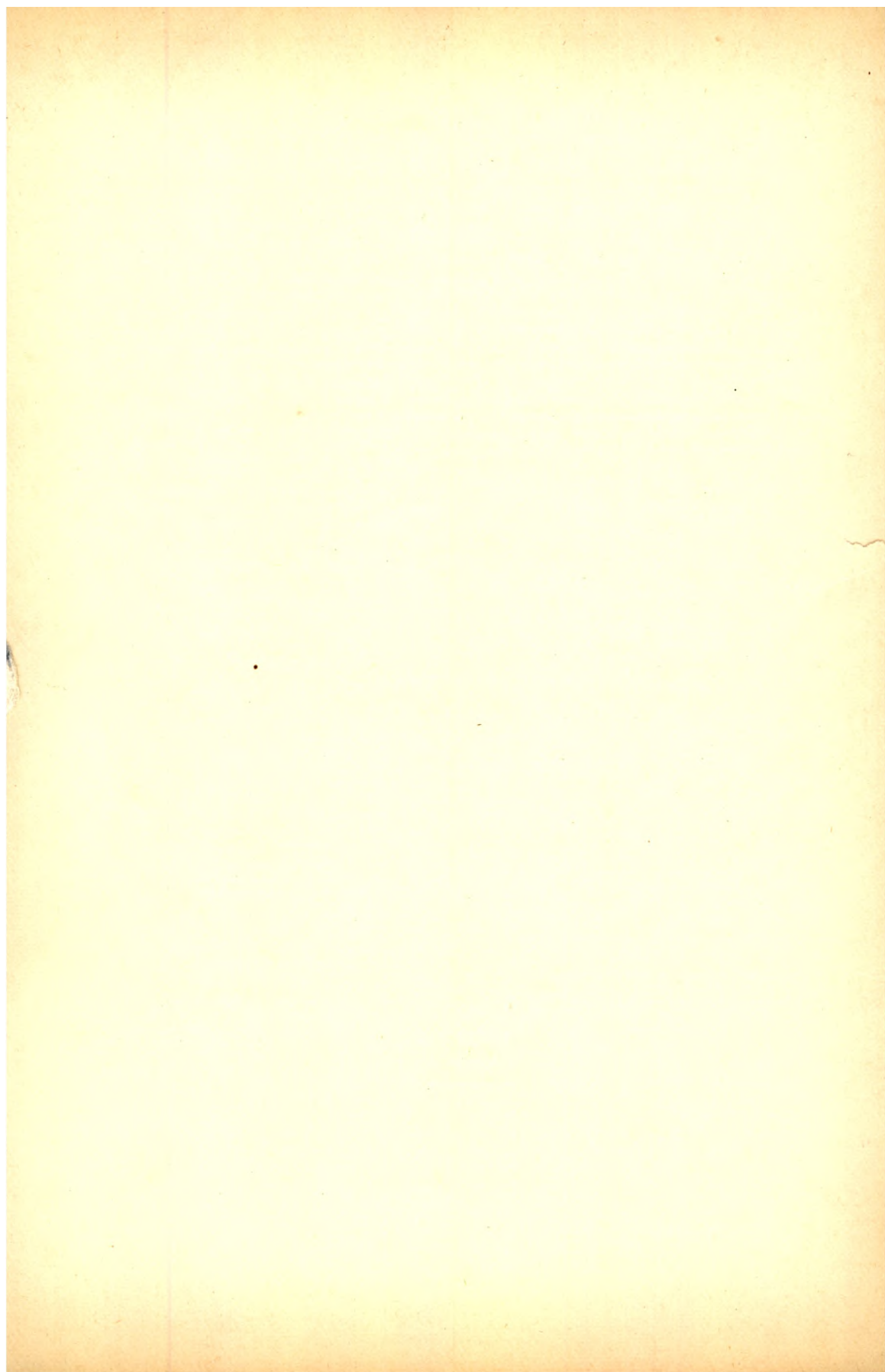
Având în vedere importanța mare a fizicii teoretice pentru cercetările fundamentale de chimie, considerăm util ca la ediția doua a

acestui manual forurile competente ale Ministerului Învățământului și ale Editurii Didactice și Pedagogice să acorde un număr sporit de pagini, astfel încât autorul să poată extinde unele capitole, ca cel de termodinamica proceselor ireversibile, de fizică statistică, de chimie cuantică și să introducă unele capitole speciale de fizică teoretică.

În concluzie, trebuie subliniat aportul pozitiv și nivelul înalt științific al manualului. Suntem siguri că studenții Facultății de chimie și chimiștii vor găsi în acest manual un important și substanțial ajutor în abordarea studiului chimiei moderne.

V. NEAGU

(Primit: 15 martie 1966)



AVIS AUX LECTEURS A L'ÉTRANGER

Afin de vous assurer un service prompt et régulier, il est recommandé de renouveler dès maintenant votre abonnement aux **STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI**.

Nous vous prions de vous adresser à cet effet, soit directement à **CARTIMEX**, P.O.B. 134-135 à **BUCAREST** (Roumanie), soit à une des maisons suivantes:

ALBANIE — Ndermarja Shtetnore e Botimeve
TIRANA

ALLEMAGNE (République Démocratique)
Deutscher Buch-Export und Import
Leninstrasse 16
LEIPZIG 701

(République Fédérale)

Kubon und Sagner

POB 68 — MÜNCHEN 34

W. E. Saarbach

POB 1510 — 6 KOLN

AUTRICHE — „Globus“ Buchvertrieb
Salzgries 16 — WIEN XX

BELGIQUE — Librairie du Monde Entier
5, place St. Jean — BRUXELLES

BULGARIE — Raznoisnos

1, rue Tzar Assan — SOFIA

CHINE — Waiwen Studian

POB 88 — PEKING

CORÉE (République Populaire Démocratique)

Chulphanmul

PYONGYANG

CUBA — Cubartimpex

Calle Ermita 48 San Pedro — HABANA

ESPAGNE — Libreria Herder

Calle de Balmos 26 — BARCELONA

ÉTATS UNIS — Fam Book Service

69 Fifth Avenue Suite 8 F

NEW YORK 10003 N.Y.

Continental Publications

111, South Meramee Ave.

ST. LOUIS Missouri 63105

FINLANDE — Akateminen Kirjakauppa

POB 128 — HELSINKI

FRANCE — Messageries de la Presse Parisienne

111, rue Réaumur — PARIS 2e

GRANDE BRETAGNE — Collet's Holdings Ltd.

Denington Industrial Estate

WELLINGBOROUGH, Northants

HONGRIE — Kultúra

POB 149 — BUDAPEST 62

ISRAËL — Haiflepac Ltd.

11 Arlosoroff Street — HAIFA

Lepac

15 Rambam Street — TEL AVIV

ITALIE — So. Co. Lib. Ri. Export-Import

Piazza Margana 33 — ROMA

JAPON — Nauka Ltd.

2 Kanda Zimbocho

2 Chome Kiyoda-ku — TOKYO

MONGOLIE — Mongoloksnigotorg

ULAN BATOR

NORVEGE — Norsk Bogimport

POB 3267 — OSLO

PAYS-BAS — Moulenhoff

Beulingsstraat 2 — AMSTERDAM

POLOGNE — Ruch

ul. Wilcza 46 — WARSZAWA

PORTUGAL — Libreria Bucholz

Av. da Liberdade — LISBOA

SUEDE — D. C. Fritze

Fredgatan 2 — STOCKHOLM 16

SUISSE — Pinkus et Cie

Froschaugasse 7 — ZURICH

TCHÉCOSLOVAQUIE — Artia

Ve Smenkach 30 — PRAHA I

U.R.S.S. — Mejdounarodnaïa Kniga

MOSKVA G 200

VIETNAM (République Démocratique)

So Xunt Nhap Khap Sach Bao

Hai Ba Trung 32 — HANOI

YOUgosLAVIE — Jugoslovenska Knjiga

Terazije 27 — BEOGRAD

Forum

Terazije 16/1 — BEOGRAD

Prosveta

I Vojvode Misica — NOVISAD