

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1967

C L U J

În cel de al XII-lea an de apariție (1967) *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 XII году издания (1967), *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующие 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 XII-me année de publication (1967) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

mathématiques—physique (2 fascicules);
chimie (2 fascicules);
géologie—géographie (2 fascicules);
biologie (2 fascicules);
philosophie;
sciences économiques;
psychologie—pédagogie;
sciences juridiques;
histoire (2 fascicules);
linguistique—littérature (2 fascicules).

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1967

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ—BOLYAI
Anul XII 1967

REDACTOR ȘEF:

Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI:

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

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

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

Redacția:

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

S U M A R — T A R T A L O M

| | |
|---|-----|
| Acad. RALUCA RIPAN, COSTA STANISAV, Le dosage iodométrique du cérium (IV) en présence d'ions ferriques (Dozarea iodometrică a ceriului (IV) în prezența ionului feric) | 7 |
| MARIA IONESCU, IOAN PANEA, Contribuții la studiul spectrelor în IR ale unor sulfamide | 11 |
| IOAN AL. CRIȘAN, RACHEL KRAUSZ, Determinarea complexonometrică a acizilor oxalic, citric și tartric | 19 |
| CSABA VÁRHELYI, IOSIF HORVÁT, IOAN TREIBER, ERICA HAMBURG, Contribuții la studiul structurii unor acizi periodici cu cobalt (III)-amine | 23 |
| CONSTANTIN GH. MACAROVICI, RODICA MICU-SEMENTUC, Studiu asupra sulfamidelor, benzamidelor și benzhidrazidelor (XX). Obținerea combinațiilor complexe ale sărurilor de Cu (II) și Hg (II) cu o-, m-, p-aminobenzamide | 33 |
| IOAN AL. CRIȘAN, MARIA PANITI-CETEAN, Determinarea complexonometrică a talinului (I) | 39 |
| IOAN ZSAKÓ, ELISABETA FEKETE, Гидроксо-циано-комплекс серебра (Hidroxo-ciano complexul de argint) | 45 |
| GHEORGHE MARCU, FLORIN TOLEA, VIOREL SĂCELEAN, Analiza soluțiilor de uranil prin metoda reflexiei radiațiilor β (I). Analiza soluțiilor pure de azotat de uranil | 51 |
| SOOS ILONA, SOMAY MAGDA, VÁRHELYI CSABA, Adalékok a politionátok kémia-jához (IV). Monoacido-pentamin-kobalt (III)-politionátok (Contribuții la chimia politionaților (IV). Politionații monoacido-pentamino-cobaltici) | 55 |
| IOAN AL. CRIȘAN, Conexiunea echilibrelor reacțiilor de adiție între reactanți participanți la alte echilibre. Aplicații în chimia analitică | 63 |
| ALEXANDRU SILBERG, CECILIA ANGHEL, ALEXANDRU POPESCU, DAN POSTESCU, La condensation de l'acide pyruvique avec le 2-nitro-4-amino-toluène (Condensarea acidului piruvic cu 2-nitro-4-amino-toluenul) | 71 |
| Acad. RALUCA RIPAN, ALEXANDRU ȘUTEU, ZOLTAN FINTA, O microdozare colorimetrică indirectă a brucinei ca fosfomolibdat de brucină | 75 |
| LIVIU ONCIU, MARIA MIHALCA, Determinarea constantei de formare a complexului cuprisalicilic pe cale polarografică | 79 |
| CSABA MUZSNAY, LADISLAU KÉKÉDY, Conductometrie în curent continuu cu electrozi externi nepolarizabili (IV). Studiul polarizării celulei cu electrozi de calomel | 85 |
| ALEXANDRU ȘUTEU, PETRONELA BUZURA, Dozarea colorimetrică a vanadiului V^{3+} folosind ca reactiv o-aminofenolul | 93 |
| GERTRUD BALOGH, EDMUND FELSZEĞHY, Determinarea fotocolorimetrică a zincului în produse alimentare | 97 |
| ION GĂNESCU, Contribuții la chimia ionului hexathiocianatocromic (V). Studii asupra unor noi rhodanilați ai N-bazelor organice | 103 |
| IOAN AL. CRIȘAN, VETURIA FLOARE DOMOCOȘ, Determinarea titanului prin retrirarea excesului de complexon III cu azotat de plumb în prezență de violet de pirocatehină | 109 |
| ANDREI BENKŐ, LADISLAU SZOTYORI, FRANCISC KACSÓ, O nouă instalație de laborator pentru obținerea clorurii de vinil în cataliză heterogenă. Notă de laborator | 113 |

| | |
|---|-----|
| NICOLAE CALU, CSABA VÁRIHELYI, HILDA KUHAREK, Studiu polarografic asupra unor complecși cobalt (III)-aminiici | 117 |
| CONSTANTIN GH. MACAROVICI, VIRGIL BOTA, Studii asupra sulfonamidelor, benzamidelor și benzhidrazidelor (XXI). Studiul spectrofotometric al complecșilor CuSO_4 cu o-, m- și p-aminobenzhidrazida | 125 |
| EDMUND FELSZECHY, ALEXANDRU ÁBRAHÁM, Influența hormonilor steroizi androgeni-anabolizanți asupra activității transaminazelor din leucocitele umane izolate | 131 |
| IOAN AL. CRIȘAN, ARNOLD DANIEL, Determinarea cromului(VI) cu complexon III | 135 |
| IOAN AL. CRIȘAN, LIVIA ȚIRA, Titrarea amestecurilor de fier(III), zinc(II) și crom(III) cu complexon III | 139 |

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | |
|--|-----|
| Акад. РАЛУКА РИПАН, КОСТА СТАНИСАВ, Йодомертрическое определение перия(IV) в присутствии иона железа(III) | 7 |
| МАРИЯ ИОНЕСКУ, ИОАН ПАНЯ, К исследованию ИК спектров некоторых сульфамидов | 11 |
| ИОАН А.Л. КРИШАН, РАШЕЛ КРАУС, Комплексометрическое определение щавелевой, лимонной и винной кислот | 19 |
| ЧАБА ВАРХЕЙ, ИОСИФ ХОРВАТ, ИОАН ТРАЙБЕР, ЭРИКА ХАМБУРГ, К исследованию структуры некоторых водных кислот с кобальт (III) аминами | 23 |
| КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, РОДИКА-СЕМЕНЮК, Исследование сульфамидов, бензамидов и бензгидразидов (XX). Получение комплексных соединений солей Cu (II) и Hg (II) с o-, m-, p-аминобензамидами | 33 |
| ИОАН А.Л. КРИШАН, МАРИЯ ПАНТИН-ЧЕТЯН, Комплексометрическое определение таллия(I) | 39 |
| ИОАН ЖАКО, ЕЛИСАБЕТА ФЕКЕТЕ, Гидрокси-циано-комплекс серебра | 45 |
| ГЕОРГЕ МАРКУ, ФЛОРИАН ТОЛЯ, ВНОРЕЛ СЭЧЕЛЯН, Анализ растворов уранила методом отражения β -излучений (I). Анализ чистых растворов нитрата уранила | 51 |
| ИЛОНА ШООШ, МАГДА ШОМАН, ЧАБА ВАРХЕЙ, К химии полиитионатов (IV). Моно анидо-пентами кобальтовые полиитионаты | 55 |
| ИОАН А.Л. КРИШАН, Связь равновесий реакций присоединения между реагентами, участвующими в других равновесиях. Применение в аналитической химии | 63 |
| АЛЕКСАНДРУ ЗИЛБЕРГ, ЧЕЧИЛИЯ АНГЕЛ, АЛЕКСАНДРУ ПОПЕСКУ, ДАН ПОСТЕСКУ, Конденсация пировиноградной кислоты с 2-нитро-4-амино-толуолом | 71 |
| Акад. РАЛУКА РИПАН, АЛЕКСАНДРУ ШУТЕУ, ЗОЛТАН ФИНТА, Косвенное колориметрическое микроопределение бруцина в виде фосфомolibдата бруцина | 75 |
| ЛИВНУ ОНИЧУ, МАРИЯ МИХАЛКА, Определение константы образования медносульфидового комплекса полярографическим методом | 79 |
| ЧАБА МУЖНАН, ЛАДИСЛАУ КЕКЕДИ, Кондуктометрия в постоянном токе с внешними неполяризуемыми электродами (IV). Исследование поляризации ячейки с каломельными электродами | 85 |
| АЛЕКСАНДРУ ШУТЕУ, ПЕТРОНЕЛА БУЗУРА, Колориметрическое определение V^{5+} используя в качестве реагента o-аминофенол | 93 |
| ГЕРТРУД БАЛОГ, ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, Фотоколориметрическое определение цинка в продуктах питания | 97 |
| ИОН ГЭНЕСКУ, К химии гексатиоцианато-хромового иона (V). Исследования некоторых новых роданилатов органических N-оснований | 103 |

| | |
|---|-----|
| ИОАН А.Л. КРИШАН, ВЕТУРИЯ ФЛОАРЕ ДОМОКОШ, Определение титана перетитрованием избытка комплексона III нитратом свинца в присутствии фиолетового пирокатехина | 109 |
| АНДРЕЙ БЕНКЕ, ЛАДИСЛАУ СОТЬОРИ, ФРАНЧИСК КАЧО, Получение винилового хлорида в гетерогенном катализе | 113 |
| НИКОЛАЕ КАЛУ, ЧАБА ВАРХЕИ, ХИЛДА КУХАРЕК, Полярнографическое исследование некоторых кобальт-(III)-аминных комплексов | 117 |
| КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, ВИРДЖИЛ БОТА, Исследование сульфонамидов, бензамидов и бензгидразидов (XXI). Спектрофотометрическое исследование комплексов $CuSO_4$ с о-, м- и п-аминобензгидразидами | 125 |
| ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, АЛЕКСАНДРУ АБРАХАМ, Действие андрогенных-анаболизующих стероидных гормонов на активность трансаминаз из изолированных человеческих лейкоцитов | 131 |
| ИОАН А.Л. КРИШАН, АРНОЛД ДАНИЕЛ, Определение хрома(VI) при помощи комплексона III | 135 |
| ИОАН А.Л. КРИШАН, ЛИВИЯ ЦЫРА, Титрование смесей железа(III), цинка(II) и хрома(III) комплексонами III | 139 |

S O M M A I R E — C O N T E N T S — I N H A L T

| | |
|---|----|
| Acad. RALUCA RIPAN, COSTA STANISAV, Le dosage iodométrique du cérium(IV) en présence d'ions ferriques | 7 |
| MARIA IONESCU, IOAN PANEA, Contribution à l'étude des spectres dans l'IR de certains sulfamides | 11 |
| IOAN AL. CRIȘAN, RACHEL KRAUSZ, Détermination complexométrique des acides oxalique, citrique et tartrique | 19 |
| CSABA VÁRHELYI, IOSIF HORVÁT, IOAN TREIBER, ERICA HAMBURG, Contribution à l'étude de la structure de certains acides périodiques à cobalt(III)-amines | 23 |
| CONSTANTIN GH. MACAROVICI, RODICA MICU-SEMENIUC, Étude des sulfamides, benzamides et benzhydrazides (XX). Obtention des combinaisons complexes des sels de Cu(II) et de Hg(II) avec o-, m-, p-aminobenzamides | 33 |
| IOAN AL. CRIȘAN, MARIA PANFI-CETEAN, Complexometric Determination of Thallium(I) | 39 |
| IOAN ZSAKÓ, ELISABETA FEKETE, L'hydroxo-cyano-complexe d'argent | 45 |
| CHEORGHE MARCU, FLORIAN TOLEA, VIOREL SĂCELEAN, Analysis of Uranyl Solutions using as Method the Backscattered β -Radiations. Analysis of Pure Uranyl Nitrate Solutions | 51 |
| ILONA SOOS, MAGDA SOMAY, CSABA VÁRHELYI, Contributions to the Chemistry of Polythionates(IV). The Monoacido-pentamino-cobaltic Polythionates | 55 |
| IOAN AL. CRIȘAN, La connexion des équilibres des réactions d'addition entre réactants participants à d'autres équilibres. Applications en chimie analytique | 63 |
| ALEXANDRU SILBERG, CECILIA ANGHIEL, ALEXANDRU POPESCU, DAN POSTESCU, La condensation de l'acide pyruvique avec le 2-nitro-4-aminotoluène | 71 |
| Acad. RALUCA RIPAN, ALEXANDRU ȘUTEU, ZOLTAN FINTA, Un microdosage colorimétrique indirect de la brucine comme phosphomolybdate de brucine | 75 |
| LIVIU ONICIU, MARIA MIHALCA, Polarographic Determination of the Stability Constant of Coppersalicylic Complex | 49 |
| CSABA MUZSNAY, LADISLAU KÉKÉDY, Direct Current Conductometry with Non-Polarizable External Electrodes (IV). The Polarization of the Cell with Calomel Electrodes | 85 |

| | |
|--|-----|
| ALEXANDRU ȘUTEU, PETRONELA BUZURA, Dosage colorimétrique de V^{5+} à l'aide du o-aminophénol comme réactif | 93 |
| GERTRUD BALOGH, EDMUND FELSZEGHY, La détermination photolorimétrique du zinc dans des produits alimentaires | 97 |
| ION GĂNESCU, Contribution à la chimie de l'ion hexathiocyanatochromique (V). Étude de certains rhodanylates nouveaux des N-bases organiques. | 103 |
| IOAN AL. CRIȘAN, VETURIA FLOARE DOMOCOȘ , Détermination du titane par retitrage de l'excès de complexon III à l'aide de l'azotate de plomb en présence de violet de pyrocatéchine | 109 |
| ANDREI BENKŐ, LADISLAU SZOTYORI, FRANCISC KACSÓ, Obtention du chlorure de vinyle dans la catalyse hétérogène. | 113 |
| NICOLAE CALU, CSABA VÁRHELYI, HILDA KUHAREK, Étude polarographique de complexes cobalt (III)-aminiques | 117 |
| CONSTANTIN GH. MACAROVICI, VIRGIL BOTA, Über Sulphonamide, Benzamide und Benzhydrazide (XXI). Spektrophotometrische Untersuchung der Komplexverbindungen des $CuSO_4$ mit o-, m- und p-Aminobenzhydraziden | 125 |
| EDMUND FELSZEGHY, ALEXANDRU ÁBRAHÁM, L'action des hormones stéroïdes androgènes-anabolisantes sur l'activité des transaminases des leucocytes humains isolés | 131 |
| IOAN AL. CRIȘAN, ARNOLD DANIEL, La détermination du chrome(VI) par le complexon III | 135 |
| IOAN AL. CRIȘAN, LIVIA ȚÎRA, Titrages des mélanges de fer(III), zinc(II) et chrome (III) avec le complexon III | 139 |

LE DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU CÉRIUM (IV) EN PRÉSENCE D'IONS FERRIQUES

par

Acad. RALUCA RIPAN et COSTA STANISAV

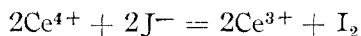
Le dosage du cérium en présence de fer peut se faire selon diverses voies; ainsi W. Westwood et A. Moun [1] recommandent la séparation du fer par électrolyse avec cathode de mercure. Cette méthode est moins indiquée pour les laboratoires d'usines. On recommande aussi la précipitation du cérium sous forme de periodate [2] ou oxalate [3]. Selon A. A. Amchèveva et D. V. Bézougli [4] ces procédés ne sont pas utilisables dans le dosage du Ce(IV) des fontes et aciers; ils préconisent le dosage du cérium sous forme de CeF_3 . En général, le fer(III) est indésirable, car il réagit avec les ions F^- en formant un précipité de $FeF_2 \cdot FeF_3$ [5]. Pour maintenir le fer en solution on y ajoute de l'acide ascorbique, qui réduit en même temps le Fe^{3+} en Fe^{2+} . Les mêmes auteurs [4] ont élaboré une méthode de dosage volumétrique du Ce(IV) en présence de traces de Fe^{3+} , par titrage avec de l'hydroquinone en présence de ferroïne. L'avantage de cette méthode consiste dans la propriété de l'hydroquinone de réduire en milieu acide instantanément le Ce(IV) en Ce(III).

R. Přebil, V. Simon et J. Doležal [6] ont élaboré une méthode (exacte et rapide) iodométrique de dosage du Ce(IV) en présence de Fe^{3+} , en complexant celui-ci à l'aide de l'EDTA.

R. Ripan et L. Vițelaru [7] ont imaginé le dosage du Ce(III) par précipitation sous forme $CeH(SeO_3)_2$, dont la calcination conduit à CeO_2 .

Le présent travail est la suite de l'étude sur l'emploi du polyphosphate de sodium — dit aussi sel de Graham — en chimie analytique quantitative [8—15], dont la présence explique le maintien du Fe(III) en solution (action séquestrante).

La détermination iodométrique du cérium(IV) est fondée sur la propriété oxydante de ce dernier; en milieu acide la réaction est la suivante:



l'iode libéré est titré avec $Na_2S_2O_3$ en présence d'amidon. L'action gênante du Fe^{3+} consiste dans l'oxydation parallèle de I^- en I_2 . Ce désavantage

peut s'écarter si on complexe le Fe(III) avec du polyphosphate de sodium ; le composé ainsi obtenu est soluble, incolore au pH acide du milieu réactant et beaucoup plus stable que celui qui correspond au cérium, dont la formation est prouvée par la décoloration de la solution jaune de Ce(IV). Cette affirmation est fondée sur la possibilité de réduire uniquement le Ce(IV) avec du KI, sans gêner le complexe ferrique.

Mode opératoire. On traite la solution sulfurique (0,5—1,5 N) contenant les sels cérique et ferrique, avec une solution aqueuse de polyphosphate de sodium d'environ 1 N. Au début il y a formation d'un précipité, soluble dans un excès de polyphosphate. On y ajoute le volume double de polyphosphate nécessaire pour la solubilisation. Si au commencement il n'y a pas apparition de précipité, on continue à ajouter de la solution de polyphosphate jusqu'à décoloration de la solution jaune ; on obtient ainsi la solution incolore contenant les polyphosphates solubles et complexes de Fe(III) et Ce(IV). L'excès de polyphosphate n'est pas gênant pour la détermination du cérium(IV). On étend d'eau la solution, jusqu'à 150—200 ml, on ajoute 0,5—1,5 g KI dissout dans 10 ml eau. L'iode libéré se titre avec le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

La quantité de cérium se calcule selon l'équation :

$$\text{gramme de cérium} = \frac{n \cdot T \cdot 140,13}{158,126}$$

où n représente le volume (ml) de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, contenant T grammes dans le ml.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

Le tableau 1 contient les résultats concernant les solutions de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ et Fe^{3+} . Le tableau 2 contient les résultats obtenus dans les solutions de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Le Ce(III) s'oxyde avec du persulfate de potassium ou ammonium, en milieu d'acide sulfurique (1—2 N) en présence de nitrate d'argent, selon la méthode de Van K norre, Willard et Young [16, 17]. On ajoute dans la solution contenant les ions Ce^{3+} et Fe^{3+} 100 ml H_2SO_4 1—2 N, 2,5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 0,5 ml AgNO_3 0,15%. Après ébullition (10 min.) et refroidissement, on suit le mode opératoire connu.

Tableau 1

Résultats obtenus dans le dosage iodométrique du
Ce (IV) en présence de Fe (III)

| No. | Ce mis en oeuvre mg | Fe mis en oeuvre mg | Ce obtenu mg | Erreur % |
|-----|---------------------------|---------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 47,83 | 57,49 | 47,83 | — |
| 2 | 47,83 | 57,49 | 47,98 | + 0,31 |
| 3 | 47,83 | 57,49 | 47,69 | — 0,29 |
| 4 | 160,40 | 11,59 | 160,40 | — |
| 5 | 160,40 | 11,59 | 159,69 | — 0,44 |
| 6 | 32,08 | 187,25 | 32,22 | + 0,43 |
| 7 | 32,08 | 187,25 | 31,94 | — 0,43 |

Tableau 2

**Résultats obtenus dans le dosage iodométrique du
Ce (IV) en présence de Fe (III) par oxydation du Ce (III) en Ce (IV)**

| No. | Ce mis en oeuvre mg | Fe mis en oeuvre mg | Ce obtenu mg | Erreur % |
|-----|---------------------------|---------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 127,22 | 56,20 | 127,22 | — |
| 2 | 127,22 | 56,20 | 127,65 | +0,33 |
| 3 | 26,75 | 281,00 | 26,89 | +0,53 |
| 4 | 26,75 | 281,00 | 26,89 | +0,53 |
| 5 | 130,13 | 28,10 | 130,13 | — |
| 6 | 130,13 | 28,10 | 129,40 | -0,53 |
| 7 | 260,26 | 28,10 | 260,26 | — |
| 8 | 260,26 | 28,10 | 260,26 | -- |

Conclusions.

— On a présenté une nouvelle méthode de dosage du Ce(IV) en présence de Fe(III), en utilisant le polyphosphate de sodium pour complexer le fer.

— L'équivalence est facilement saisissable, puisque le polyphosphate complexe de fer est incolore, soluble et stable, tandis que le polyphosphate complexe de cérium est moins stable. Le polyphosphate de sodium est indifférent vis-à-vis de I₂ et KI.

— Le polyphosphate de sodium se prépare facilement par calcination du phosphate primaire de sodium ou du NaNH₄HPO₄ · 4H₂O dans une capsule de platine. La fonte incolore et transparente obtenue se refroidit en la versant dans de l'eau froide.

— Cette application élargit le domaine d'utilisation du polyphosphate de sodium en chimie analytique quantitative.

(Manuscrit reçu le 9 novembre 1966)

BIBLIOGRAPHIE

- Westwood W. et Moum A., *Analyst*, **73**, 275 (1948).
- Puzdrenkova I. V., Alimarin I. P., Frokina V. A., *Vestnik Mosk. Univ.*, nr. 2, 183 (1958).
- Muhina Z. S., *Metody analiza metallov i splavov oborongiz*, M. 1953, p. 371.
- Amscheeva A. A., Bézougli D. V., *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 683 (1961).
- Brauer G., Echner M., *Z. anorg. Chem.*, **296**, 13 (1958).
- Pîibil R., Simon V., Doležal J., *Chem. listy*, **46**, 216 (1952).
- Ripan R., Vițelaru L., *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **4**, fasc. 2, 111 (1959).
- Ripan R., Stanislav C., *Studii și cercet. ști. Fil. Cluj, Seria I*, nr. 3-4, 44 (1952).
- Ripan R., Vancea M., *Studii și cercet. ști. Fil. Cluj, Seria I*, nr. 3-4, 51 (1952).
- Ripan R., Marcu G., *Bul. științ. Acad. R.P.R., seria Mat.-Fizică, Chimie*, **6**, 243 (1954).
- Ripan R., Stanislav C., Marcu G., Vancea M., *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 13 (1958).

12. Ripan R., Stanisav C., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **6**, fasc. 1, 63 (1961).
13. Ripan R., Stanisav C., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8**, fasc. 1, 131 (1963).
14. Ripan R., Stanisav C., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **9**, fasc. 2, 77 (1964).
15. Ripan R., Stanisav C., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **9**, fasc. 2, 83 (1964).
16. G. von Knorre, Angew. Chem., **10**, 717 (1897); Ber. dtsh. Chem. Ges. **33**, 1924 (1900).
17. Willard H. H., Young P., J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1379 (1928).

DOZAREA IODOMETRICĂ A CERIULUI (IV) ÎN PREZENȚA IONULUI FERIC

(R e z u m a t)

În lucrare se dă o metodă de dozare iodometrică a ceriului (IV) în prezența ionului feric. Metoda se bazează pe acțiunea secheștrantă a polifosfatului de sodiu — sarea lui Graham — care blochează ionul feric. Astfel dacă se tratează soluția sulfurică a celor doi ioni de Ce^{4+} și Fe^{3+} cu un exces de polifosfat de sodiu se obțin polifosfați solubili și incolori ai celor două metale. Polifosfatul de fier (III) este stabil în condițiile date la care se desfășoară reacția dintre ceriu (IV) și KI și nu separă iod din KI. Eroarea este cuprinsă între $\pm 0,5\%$.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ (IV) В ПРИСУТСТВИИ ИОНА ЖЕЛЕЗА (III)

(Р е з ю м е)

В работе даётся йодометрический метод определения церия (IV) в присутствии иона железа (III). Метод основан на секвестрирующем действии полифосфата натрия — соли Грэма, — блокирующем ион железа. Таким образом, если обработать сернокислый раствор двух ионов Ce^{4+} и Fe^{3+} избытком полифосфата натрия, получают растворимые и бесцветные полифосфаты обоих металлов. Полифосфат железа (III) устойчив в данных условиях, при которых имеет место реакция церия (IV) с КJ и не отделяет йода из КJ. Ошибка $\pm 0,5\%$.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL SPECTRELOR ÎN IR ALE UNOR SULFAMIDE

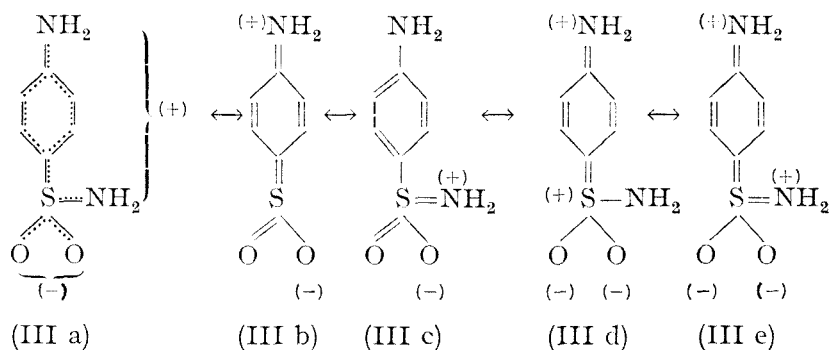
de
MARIA IONESCU și IOAN PANEA

Într-o notă anterioară [1] am menționat faptul că p-sulfonamino-benzentiourea (I) prezintă o bandă caracteristică în spectrul IR la 913 cm^{-1} , ce nu apare în spectrul IR al sulfamidei izomere, p-aminobenzensulfon-tiourea (II), semnalînd posibilitatea unei valorificări analitice.

În urma încercărilor făcute putem afirma că această bandă poate folosi atît în analiza calitativă cît și în cea cantitativă a amestecurilor celor două sulfamide (I și II).

Dat fiind că pentru spectrele IR ale sulfamidelor, o serie de date din literatură sînt contradictorii, încercăm să lămurim apartenența unor benzi în directă legătură cu structura acestor compuși.

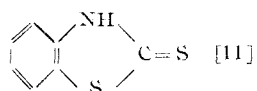
Pe baza măsurătorilor de dipolmoment [2] și a studiului spectral în IR [3] se afirmă că structura sulfanilamidei (III) este redată de formula (III d). T. M o m o s e și colab. [4] pentru a explica deplasările de frecvență a benzilor $-\text{SO}_2-$ sub influența substituenților direcți și indirecti, admit forma electromeră (III b). Înclinăm să credem că reprezentarea (III a) reflectă totuși cel mai fidel realitatea :



deoarece în spectrul IR al arilsulfamidelor în domeniul $1100-1000\text{ cm}^{-1}$, pe lângă benzile corespunzătoare vibrațiilor $\beta\text{-CH}$ din nucleul benzenic

substituit, apar benzi corespunzătoare vibrațiilor $C \equiv S$ ($\sim 1095 \text{ cm}^{-1}$); $S \equiv N$ ($\sim 1055 \text{ cm}^{-1}$); $S \equiv O$ ($\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$). Evident, aceste benzi se pot cupla cu alte benzi ce apar în domeniul studiat.

Tabel 1

| Formula | $\nu S \equiv C$ în cm^{-1} | $\nu S \equiv N$ în cm^{-1} | $\nu S \equiv O$ în cm^{-1} | $\delta_r N \begin{cases} \text{II} \\ \text{II} \end{cases}$ în cm^{-1} |
|---|---|---|---|--|
| $H_2N-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-NH_2$ (III) | 1097 (p) | 1077 (u-m) | 1017 (f.s) | 894 (m) |
| $CH_3-CO-NH-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-NH_2$ | 1100 (p-m) | 1042 (m) | 1022 (m) | 911 (m) |
| $H_2N-CS-NH-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-NH_2$ (I) | 1099 (p-m) | *— | 1018 (f.s) | 914 (m) |
| $H_2N-CS-NH-SO_2-\langle \text{benz } \rangle-NH_2$ (II) | 1096 (p-m) | 1051 (p) | 1027 (p-m) | — |
| $H_2N-CS-NH-SO_2-\langle \text{benz } \rangle-NH-CO-CH_3$ | 1095 (m-p) | **— | 1021 (p) | — |
| $CH_3-CO-NH-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-N=C-NH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad H_3C-O-H_2C-S$ | 1090 (f.p) | 1046 (u-s) | 1018 (s) | 895 (p-m) |
| $CH_3-CO-NH-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-Cl$ | 1085 (p-m) | — | 1040 (m-s) | — |
| $O_2N-\langle \text{benz } \rangle-SO_2-Cl$ | 1080 (m) | — | 1040 (u-f.s) | — |
| $H_2N-CS-NH_2$ | 1088 (p) | — | — | — |
|  [11] | 1079 (p) | — | — | — |
| $(CH_3)_2N-SO_2-Cl$ [9] | — | 1048 (m-p) | — | — |
| $(C_2H_5)_2N-SO_2-\langle \text{benz } \rangle-Cl$ [9] | 1100 (m-p) | 1053 (p-m) | 1020 (p) | *** — |
| $(C_2H_5)_2N-CH=N-SO_2-CH_3$ [8] | — | — | — | — |
| CH_3-SO_2-Cl [9] | — | — | 1020 (s-f.s) | — |
| $(CH_3)_2N-SO_2-\langle \text{benz } \rangle-NH_2$ [9] | 1091 (f.p) | 1050 (m) | — | — |

| | | | | |
|---------------------------------------|------------|----------|------------|--------------|
| <chem>(CH3)2N-SO2-C6H4-NH2</chem> [9] | 1102 (f.p) | — | 1040 (m-p) | *** — |
| <chem>CH3-SO2-C6H4-NH2</chem> [9] | 1110 (p) | — | 1040 (s-m) | *** — |
| <chem>Cl-C6H3(SO2NH2)-NO2</chem> [9] | 1105 (m-p) | 1058 (p) | — | ***912 (f.p) |
| <chem>H2N-C6H4-OH</chem> | — | — | — | 900 (p-m) |
| <chem>H2N-C6H4-COOH</chem> | — | — | — | 896 (m) |
| <chem>H2N-C6H4-NO2</chem> | — | — | — | — |

* — vibrația S = N se cuplează cu o vibrație C = S din restul tiouree.

** — vibrația S = N se cuplează cu vibrația S = O dînd un maxim puternic la 1021 cm⁻¹.

*** — apare banda corespunzătoare vibrației C_{ar}-Cl la 886 (p), respectiv 907 (m), respectiv 910 (m-s), respectiv 881 (m-p) cm⁻¹.

Intensitățile benzilor sînt notate astfel: p = puternic; m = mediu; s = slab; u = umăr; f = foarte.

Socotim că banda de la ~ 1095 cm⁻¹ se datorește legăturii C = S, căci în toți compușii aromatici cu atomul de sulf legat direct de nucleu [5] apare un maxim în intervalul 1110–1080 cm⁻¹, care observăm că se îngustează la 1100–1090 cm⁻¹ în cazul sulfanilamidelor. Așadar atribuirea benzii de la 1095 cm⁻¹ sub rezervă [3] legăturii S–N sau vibrațiilor de deformare egalizate C–H ale nucleului aromatic [6] sau unei vibrații de cuplare din fenil [7] ar trebui revizuită.

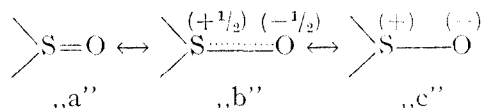
Faptul că această bandă nu apare în derivații sulfonici sau sulfonamidici alifatici [3, 8, 9] susține această atribuire datorită imposibilității de a avea loc o conjugare, în urma căreia legătura C–S să treacă la C = S. În cazul diizobutilsulfoxidului [10], la care este posibilă conjugarea cu formarea legăturii C = S, în urma cumulării efectelor + I ale grupelor metil, apare o bandă de intensitate medie la 1103 cm⁻¹.

Atribuirea făcută pentru C = S o justificăm așadar prin aceea că apare un maxim de intensitate puternică la ~ 1095 cm⁻¹ în toți derivații sulfonici aromatici, care este puțin influențat de către substituent. Acest maxim apare și în tiouree, diizobutilsulfoxid [10], mercaptobenziazol [11] corespunzător manifestării unei legături C = S în acești compuși.

Deoarece vibrațiile legăturilor S = C, S = O dau benzi la ~ 1095 respectiv ~ 1030 cm⁻¹, considerăm că banda care se află în intervalul 1080–1040 cm⁻¹ se datorește vibrației legăturii S = N. Apariția mai puțin frecventă a acestui maxim în spectrul IR al sulfamidelor ar fi în acord cu contribuția mai mică a formelor (III c și III e) la structura reală a lor — datorită tendinței foarte mici de conjugare [3, 4] a grupei —SO₂— cu —NH₂.

Considerăm de altfel că însuși caracterul, mai puțin frecvent, de dublă legătură a legăturii $S=N$ se datorește unui efect de câmp și nu unui efect de conjugare.

Socotim că prin conturbarea stării de conjugare din molecula arilsulfamidelor, legătura sulf-oxigen se manifestă analog celei din sulfoxizi, pentru care se indică [11] o absorbție caracteristică în domeniul $1040-1020\text{ cm}^{-1}$. În sulfoxizi legătura sulf-oxigen este polarizată [12] și avem o situație intermediară „b” între formele limită „a” și „c”:



așa încît credem că banda ce apare în spectrul IR al arilsulfamidelor la $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ este specifică unei legături $S=O$. Astfel se confirmă folosirea acestui maxim, socotit caracteristic pentru o formă amidică a sulfamidelor [13, 14], ca și criteriu de diferențiere între o astfel de formă și una imidică, deoarece de exemplu următoarele sulfamide: sulfanilamida, 1-amino-2-clor-4-(N-dimetil)-sulfonaminobenzenul și 1-clor-2-nitro-4(N-dietil)sulfonaminobenzenul [9] se comportă astfel: prima prezintă o bandă foarte slabă, a doua nu prezintă, iar a treia prezintă o bandă foarte puternică la 1020 cm^{-1} , cu toate că ele sînt în formă amidică certă.

Pentru a lămuri apartenența benzii de la 913 cm^{-1} , am examinat spectrele IR ale unor arilsulfamide în domeniul $950-850\text{ cm}^{-1}$. Aici apar o serie de benzi caracteristice pentru nucleul aromatic substituit sau nu [7, 11, 15], iar pentru grupa $-\text{NH}_2$ se indică [11] o bandă largă sub 900 cm^{-1} , fără a i se preciza natura.

Din spectrele IR cercetate (tabelul 1), se vede că în intervalul $914-894\text{ cm}^{-1}$ apare o bandă de intensitate medie, care presupunem că se datorește unei vibrații de răsucire — eventual balansare — (twisting stretching) a grupei $-\text{NH}_2$ libere de orice efect de conjugare T_s .

Această bandă a fost atribuită [9] grupei $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$; ea apare însă și în compuși care nu conțin această grupă, ca de exemplu în: p-aminofenol, acid p-aminobenzoic, p-acetilaminobenzensulfonil(S-metoximetil)-izotiouree, prezentînd în schimb o grupă $-\text{NH}_2$ nesulfonamică liberă de efect de conjugare.

Tabel 2

| Nr. probei | I_b în cm I în cm | | $I_b - I =$ „h” în mm | Concentrația probei în mg (I)/300 mg KBr | $\log I_b$ | colog I | Extincția |
|------------|---------------------|------|--------------------------|--|------------|----------------|-----------|
| | corectate | | | | | | |
| I | 8,27 | 6,19 | 20,8 | 0,2790 | 0,9175 | $\bar{1},2083$ | 0,1258 |
| II | 8,27 | 5,90 | 23,7 | 0,4296 | 0,9175 | $\bar{1},2291$ | 0,1466 |
| III | 8,27 | 5,24 | 30,3 | 0,8373 | 0,9175 | $\bar{1},2807$ | 0,1982 |
| IV | 8,20 | 5,06 | 31,4 | 0,9107 | 0,9138 | $\bar{1},2958$ | 0,2096 |
| V | 8,34 | 4,93 | 34,1 | 1,0978 | 0,9212 | $\bar{1},3072$ | 0,2284 |
| VI | 8,66 | 5,00 | 36,6 | 1,2367 | 0,9375 | $\bar{1},3010$ | 0,2385 |

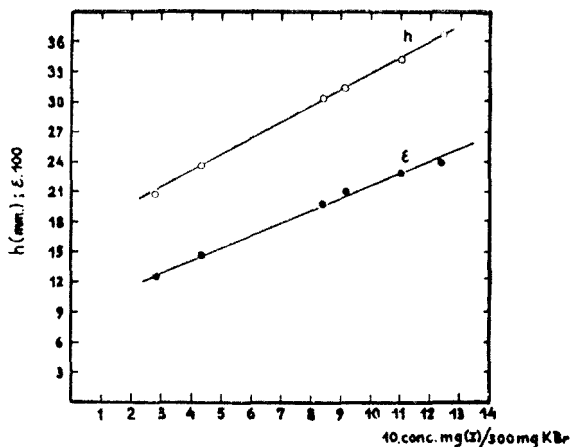
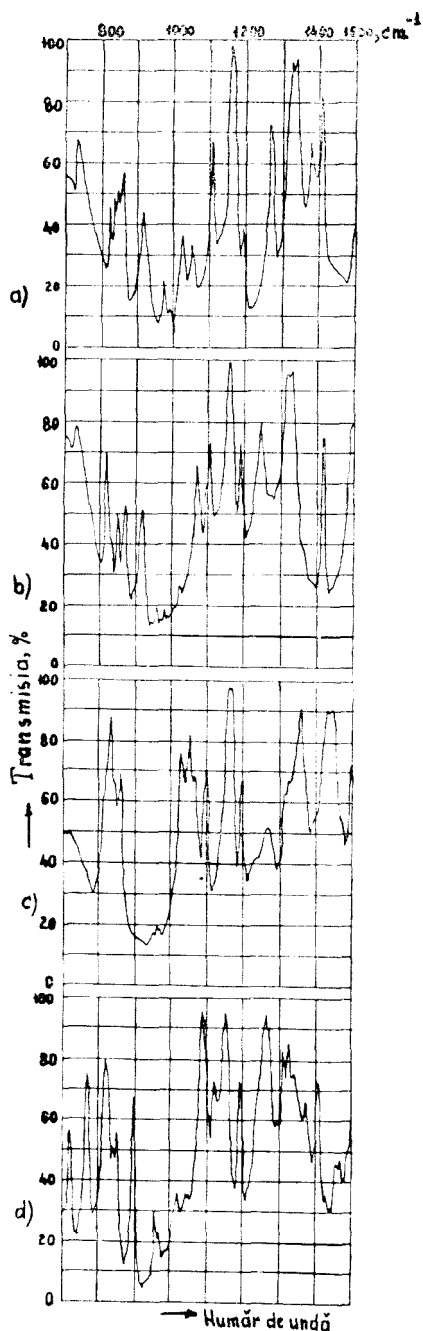


Fig. 2.

Pe de altă parte p-aminobenzensulfontioureea (II), deși are o grupă $-\text{NH}_2$, nu prezintă, după cum am semnalat, o bandă la 913 cm^{-1} , spre deosebire de izomerul (I), deoarece grupa $-\text{NH}_2$ în (II) este angajată în conjugare.

Aceeași bandă a fost atribuită [6] legăturii S—N. Această atribuire nu este justificată, deoarece restul compușilor sulfanilamidici substituiți la N-amidic — care conțin legătura S—N ca: p-aminobenzensulfonil-tioureea, p-acetilaminobenzensulfoniltioureea (fig. 1) etc., nu prezintă această bandă. Socotim că faptele de mai sus susțin atribuirea acestei benzi vibrației $-\text{NH}_2$ menționate. Menționăm că tot în vecinătatea lui 900 cm^{-1} apare o bandă care credem că se datorește vibrației $\text{C}_{\text{ar}} - \text{Cl}$. În clorbenzen apare la $907 \text{ (f.p.) cm}^{-1}$.

Ne vom referi în continuare la valorificarea benzii de la 913 cm^{-1} a sulfamidei (I) pentru analiza cantitativă. Efectuând spectrul în IR al amestecului echimolecular al celor doi izomeri (I și II), am constatat

Fig. 1. Spectrele în I.R. ale p-acetilamino-benzen-sulfonamidei (a), p-sulfonaminobenzentioureei (b), p-aminobenzensulfontioureei (c), și p-acetil-amino-benzen-sulfonil-(S metoxi metil) isotioureei (d) în domeniul $1500-700 \text{ cm}^{-1}$.

| Nr. probei de amestec | Cantitatea luată în probă (în mg) din | | Concentrația probei în mg (I)/300 mg (KBr + II) (calculată) | I_b în cm | I în cm | $I_b - I = „h”$ în mm |
|-----------------------|---------------------------------------|------|---|-------------|---------|-----------------------|
| | (I) | (II) | | corectate | | |
| Am. I | 0,33 | 0,6 | 0,3294 | 8,17 | 6,06 | 21,1 |
| Am. II | 0,35 | 0,7 | 0,349 | 8,26 | 6,26 | 20,0 |
| Am. III | 0,43 | 0,6 | 0,429 | 8,25 | 6,04 | 22,1 |
| Am. IV | 0,52 | 0,45 | 0,520 | 8,19 | 5,77 | 24,2 |
| Am. V | 0,92 | 0,2 | 0,919 | 8,05 | 5,00 | 30,5 |
| Am. VI | 0,95 | 0,2 | 0,948 | 8,27 | 5,05 | 32,2 |
| Am. VII | 0,98 | 0,19 | 0,980 | 8,21 | 4,97 | 32,4 |
| Am. VIII | 1,02 | 0,21 | 1,020 | 8,135 | 4,88 | 32,55 |

că spectrul IR al amestecului este aditiv, fiecare vibrație chiar a aceleiași legături dar în conexiune diferită, își manifestă prezența printr-un maxim corespunzător.

Afară de aceasta, banda de la 913 cm^{-1} specifică izomerului (I) poate fi folosită pentru a aprecia concentrația acestuia în amestec cu (II). În consecință, am efectuat spectrele în IR pentru diferite cantități de (I) pastilate cu KBr și am reprezentat extincția maximului de la 913 cm^{-1} funcție de cantitatea de substanță conținută în probă, obținând astfel curba de etalonare (fig. 2).

Extincția a fost măsurată aplicînd procedul liniei de bază [16], iar reprezentarea grafică s-a făcut folosind relația: $E = k \cdot a$ (E = extincția; a = cantitatea de substanță absorbantă din probă). Curba de etalonare a fost verificată cu diferite amestecuri de (I) și (II). În cazul cînd (I) este peste 90%, respectiv $\sim 0,9$ mg, în proba de analizat determinarea este precisă, eroarea medie fiind +2,81%. Dacă însă (I) scade sub 60%, eroarea crește considerabil.

Partea experimentală. Înregistrarea spectrelor în IR s-a făcut cu un spectrofotometru cu fascicul dublu model UR 10 (Zeiss-Jena) pe substanțele în stare solidă pastilate cu KBr (~ 1 mg substanță de analizat și ~ 300 mg KBr). Unele substanțe folosite (tabel 1) au fost obținute după indicațiile date în nota precedentă [1], iar la celelalte sînt date pe tabel indicațiile bibliografice. Spectrele IR ale unor substanțe din acest tabel sînt redată în fig. 1, ca exemplificare pentru vibrațiile discutate. Pentru determinările cantitative spectrele în IR au fost înregistrate cu același aparat, tot pe substanțe în stare solidă pastilate cu KBr, după ce în prealabil probele au fost omogenizate în vibrator tip Arden, timp de 3 minute, iar apoi presate la 70 kp/cm^2 . Înregistrarea s-a făcut în domeniul $1000-800\text{ cm}^{-1}$ folosind prisma de NaCl cu o fantă de 3 cm, cu o viteză de înregistrare minimă și folosind pe cît posibil aceeași bază a fondului benzii de absorbție. Pentru o precizie mai bună am corelat toate fondurile față de fondul obținut pentru o anumită probă, ținînd cont de înălțimea maximului de la 954 cm^{-1} practic neinfluențat de concentrație. Datelor experimentale nu li s-a făcut corectura ce ține de construcția aparatului.

Curba de etalonare (figura 2) a fost trasată pe baza probelor din tabelul 2.

Tabel 3

| log I _b | colog I | Extincția | Concentrația probei în mg (I)/300 mg (KBr+II) (găsită experiment.) | Eroarea în % | Eroarea medie în % |
|--------------------|---------|-----------|--|--------------|--------------------|
| 0,9122 | 1,2175 | 0,1297 | 0,310 | -5,9 | -15,51 |
| 0,9170 | 1,2034 | 0,1204 | 0,233 | -33,2 | |
| 0,9165 | 1,2190 | 0,1355 | 0,355 | -17,2 | |
| 0,9133 | 1,2388 | 0,1521 | 0,490 | -5,77 | |
| 0,9058 | 1,3010 | 0,2068 | 0,925 | +0,65 | +2,81 |
| 0,9175 | 1,2967 | 0,2142 | 0,984 | +3,80 | |
| 0,9143 | 1,3036 | 0,2179 | 1,018 | +3,87 | |
| 0,9103 | 1,3116 | 0,2219 | 1,05 | +2,94 | |

În tabelul 3 se dau datele experimentale pe amestecuri de (I) și (II).

Menționăm că în urma reprezentării grafice, atât extincția cât și înălțimea benzii de la 913 cm⁻¹ variază liniar cu cantitatea de substanță absorbantă.

Mulțumim și pe această cale tov. Erica Hamburg și Viorel Voevod de la Institutul de chimie al Academiei Republicii Socialiste România, Filiala Cluj, pentru înregistrarea spectrelor în IR.

(Intrat în redacție la 14 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și I. Panea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem, **11**, fasc. 1, 109 (1966).
2. W. D. Kumler și I. F. Halverstadt, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2182 (1941).
3. J. N. Baxter, J. Cymerman-Craig și J. B. Willis, J. Chem. Soc. **1955**, 669.
4. T. Momose, Y. Ueda, T. Shoji și H. Yano, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo), **6**, 669 (1958).
5. N. Marziano, G. Montaudo și R. Passerini, Ann. Chim. (Ital.) **52**, 121 (1962).
6. T. Momose, Y. Ueda și T. Shoji, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo), **7**, 734 (1959); Chem. Zentr. **1964**, Caiet 5, pag. 61, art. 0682.
7. J. Chouteau, G. Davidovics și J. P. Defretin, Ann. pharm. franç., **21**, 487 (1963).
8. G. Tosolini, Chem. Ber. **94**, 2731 (1961).
9. E. Merian, Helv. Chim. Acta, **43**, 1122 (1960).
10. J. Cymerman și J. B. Willis, J. Chem. Soc. **1951**, 1332.
11. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Second Edition, Methuen & Co. Ltd. London 1958, pag. 65, 256, 350, 374.
12. R. J. Gillespie și E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **41**, 2074 (1963).
13. Yu. N. Sheinker, I. Ya. Postovskii, N. M. Voronina și V. V. Kushkin, Zhur. fiz. Khim. **31**, 1745 (1957).
14. Yu. N. Sheinker și I. K. Kuznetsova, Zhur. fiz. Khim. **31**, 2656 (1957)
15. L. J. Bellamy, J. Chem. Soc. **1955**, 2818.
16. Ivo Kössler, *Methoden der Infra-rot-spektroskopie in der chemischen Analyse*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig 1961, pag. 104, 115.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ИК СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАМИДОВ

(Резюме)

Исходя из того, что в области исследования ИК спектров сульфамидов, за исключением колебаний $-\text{SO}_2$, произведено мало исследований, авторы рассмотрели колебания некоторых связей и групп (таблица 1), дающих абсорбционные полосы в областях 1100—1000 и 950—850 cm^{-1} . Полосы из области 1100—1000 cm^{-1} послужили для разъяснения структуры сульфаниламидов. Полоса $\sim 1095 \text{ cm}^{-1}$ появляется лишь в ароматических сульфамидах, позволяя таким образом их дифференцирование от алифатических. Авторами отмечено в предыдущей заметке [1], что *p*-сульфонаминобензол-тиомочевина (I) имеет характерную полосу при 913 cm^{-1} , благодаря колебанию кручения (возможно баланса) группы $-\text{NH}_2$ сульфонаминной группы, полоса, которая не появляется в спектре своего изомера — *p*-аминобензолсульфонтиомочевина (II). Это было доказано количественным путем при анализе смесей (I) и (II), используя „способ базисной линии“ [16], работая с веществами в твердом состоянии в виде таблеток с KBr, когда экстинкция прямо пропорциональна количеству абсорбирующего вещества [16].

Кривую эталонирования (рис 2) можно использовать с хорошими результатами для определения (I) в смеси с (II) (таблицы 2,3), тогда, когда (I) находится в смеси в пропорции свыше 90%, соответственно свыше 0,9 мг в анализируемой пробе.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES SPECTRES DANS L'IR DE CERTAINS SULFAMIDES

(Résumé)

Partant du fait que l'étude spectrale des sulfamides dans l'IR, à l'exception des vibrations $-\text{SO}_2-$, a donné lieu à peu de travaux, les auteurs ont examiné les vibrations de quelques liaisons et groupements (tabl. 1) donnant des bandes d'absorption dans les domaines 1100—1000 et 950—850 cm^{-1} . Les bandes du domaine 1100—1000 cm^{-1} ont servi à l'élucidation de la structure des sulfanylamides. La bande de $\sim 1095 \text{ cm}^{-1}$ n'apparaît que dans les sulfamides aromatiques, permettant ainsi leur différenciation par rapport aux aliphatiques. Nous avons signalé dans une note antérieure [1] que la *p*-sulfonylaminobenzothionurée (I) présente une bande caractéristique à 913 cm^{-1} , par suite d'une vibration de torsion (éventuellement de balancement) du groupe $-\text{NH}_2$ -sulfonylaminique, bande qui n'apparaît pas dans le spectre de son isomère, la *p*-aminobenzène-sulfonylthionurée (II). Ce fait a été exploité par l'analyse quantitative des mélanges de (I) et de (II) en employant le „procédé de la ligne de base“ [16] sur des substances à l'état solide pastillées au KBr, l'extinction étant alors directement proportionnelle à la quantité de substance absorbante [16].

La courbe d'étalonnage (fig. 2) peut être utilisée avec de bons résultats pour la détermination du (I) en mélange avec (II) (tabl. 2,3), lorsque (I) dépasse respectivement 90% dans le mélange et 0,9 mg dans l'essai à analyser.

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A ACIZILOR OXALIC, CITRIC ȘI TARTRIC

de

IOAN AL. CRIȘAN și RACHEL KRAUSZ

Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință Republicană de Chimie, Timișoara, 27-30 iunie 1966

Pentru determinarea complexonometrică a acizilor organici s-au dat pînă în prezent abia cîteva metode indirecte. Astfel, s-au determinat unii aminoacizi pe cale polarografică sau prin titrarea Cu^{2+} echivalent cu acidul de determinat, după descompunerea complexului respectiv [1].

În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă generală de determinare a acizilor organici. Metoda constă în precipitarea acizilor organici respectivi cu soluția unor cationi metalici, cu care aceștia formează precipitate greu solubile, urmată de retitrarea complexonometrică a excesului de cation precipitant, în prezența unui indicator metalocromic potrivit ales.

În concret, s-a aplicat metoda generală la determinarea acidului oxalic, a acidului citric și a acidului tartric, prin precipitarea lor cu Pb^{2+} și retitrarea excesului de Pb^{2+} cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) în prezență de violet de pirocatehină. Pentru a evita erorile ce ar putea proveni fie din neprecipitarea completă a acizilor respectivi, fie datorite solubilizării parțiale a sărurilor lor de plumb în mediul de reacție, este necesar să se calculeze exact pH-ul de început și sfîrșit de precipitare al PbC_2O_4 , $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ și al $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Acest calcul se poate efectua cu ajutorul formulelor produsului condițional de solubilitate [2]. În tabelul 1 se dau rezultatele acestui calcul pentru oxalatul de plumb.

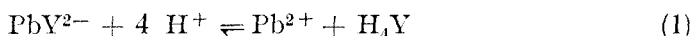
Tabel 1

pH-ul de început și sfîrșit de precipitare al PbC_2O_4

| Concentrația inițială c_0 a acidului oxalic | pH la început | pH la sfîrșit |
|---|---------------|---------------|
| 10^{-1} | -1,90 | -0,10 |
| 10^{-2} | -0,80 | 1,05 |
| 10^{-3} | 0,25 | 2,60 |
| 10^{-4} | 1,55 | 4,00 |

Datele din tabelul 1 arată că oxalatul de plumb este practic total precipitat la $\text{pH} > 4$. În ceea ce privește citratul și tartratul de plumb, aceste calcule nu s-au putut încă efectua din lipsa constantelor respective, dar încercările noastre experimentale au arătat că este bine ca precipitarea acestor săruri să fie făcută la $\text{pH} = 5-6$.

O altă problemă care se pune la determinarea complexonometrică a unor specii chimice este aceea a stabilității complexonatului format în decursul titrării, în acest caz aceea a stabilității complexonatului de plumb (notat prescurtat PbY^{2-}), în funcție de aciditatea mediului de reacție. Cu alte cuvinte, condițiile de aciditate în care se va efectua titrarea sînt în funcție de stabilitatea complexonatului format în cursul titrării. În acest scop s-au folosit formulele generale ale reacțiilor de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre [3], aplicate la reacția:



(aici s-a notat cu Y^{4-} anionul acidului etilendiamintetraacetic). Efectuînd calculele respective pentru începutul și sfîrșitul descompunerii acide a PbY^{2-} , conform reacției (1), s-au obținut valorile trecute în tabelul 2.

Tabel 2

pH-ul de început și sfîrșit de descompunere acidă a etilendiamintetraacetatului de plumb (II) sub acțiunea unui acid tare

| Concentrația analitică inițială a PbY^{2-} (c_0) | Gradul de descompunere acidă (β) al PbY^{2-} | | | |
|---|---|-----------|------|-------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | 2,51 | 2,01 | 0,51 | 0,26 |
| 10^{-2} | 2,76 | 2,26 | 0,76 | 0,51 |
| 10^{-3} | 3,01 | 2,51 | 1,01 | 0,76 |
| 10^{-4} | 3,26 | 2,76 | 1,26 | 1,01 |

Din tabelul 2 se vede că complexonatul de plumb începe să se descompună sub acțiunea unui acid tare la $\text{pH} < 4$ și este practic total descompus la $\text{pH} = 0-1$. În concluzie, titrarea complexonometrică a Pb^{2+} trebuie efectuată la $\text{pH} > 4$ pentru a evita descompunerea parțială a PbY^{2-} .

Ținînd cont de condițiile de lucru calculate mai sus, s-a instituit următorul procedeu de determinare complexonometrică a unor acizi organici:

Modul de lucru. La o probă de 50–80 cm^3 ce conține 3–10 mg acid oxalic, 8–25 mg acid citric sau 6–18 mg acid tartric (soluții pure de cite un acid!) se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție 0,02 M de azotat de plumb, se încălzește și se fierbe timp de 2–3 minute (în cazul acidului citric nu este necesară încălzirea și fierberea), se răcește, apoi se filtrează. Precipitatul se spală pe filtru de 3–4 ori cu porțiuni mici de apă distilată. La filtrat se adaugă soluție de acetat de sodiu 10% pînă la $\text{pH} = 5-6$ și 3 cm^3 soluție apoasă 0,01% de violet de pirocatehină, după care se retirează excesul de plumb cu o soluție 0,02 M de complexon III pînă la virajul culorii de la albastru la galben clar.

Tabel 3

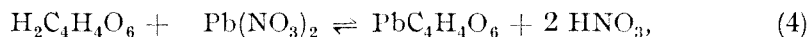
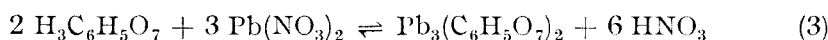
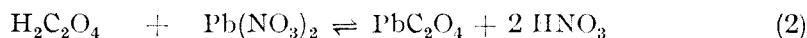
| Miligrame acid oxalic | | | Eroarea % |
|-----------------------|-------|-----------|--------------|
| luat | aflat | diferența | |
| 3,20 | 3,192 | -0,008 | -0,25 |
| 3,20 | 3,23 | +0,03 | +0,90 |
| 4,80 | 4,79 | -0,012 | -0,16 |
| 4,80 | 4,83 | +0,03 | +0,60 |
| 6,40 | 6,445 | +0,045 | +0,90 |
| 6,40 | 6,38 | -0,020 | -0,40 |
| 8,40 | 8,45 | +0,05 | +0,59 |
| 8,40 | 8,35 | -0,05 | -0,59 |
| 9,60 | 9,52 | -0,08 | -0,80 |
| 9,60 | 9,63 | +0,03 | +0,30 |

Tabel 4

| Miligrame acid citric | | | Eroarea % |
|-----------------------|-------|-----------|--------------|
| luat | aflat | diferență | |
| 8,40 | 8,42 | +0,02 | +0,23 |
| 8,40 | 8,452 | +0,052 | +0,62 |
| 12,60 | 12,50 | -0,10 | -0,80 |
| 12,60 | 12,66 | +0,06 | +0,40 |
| 16,80 | 16,71 | -0,09 | -0,53 |
| 16,80 | 16,92 | +0,12 | +0,71 |
| 20,00 | 20,06 | +0,06 | +0,30 |
| 20,00 | 19,84 | -0,16 | -0,80 |
| 25,20 | 25,28 | +0,08 | +0,31 |
| 25,20 | 25,16 | -0,04 | -0,16 |

În tabelele 3, 4 și 5 se dau rezultatele obținute la determinarea acestor acizi cu procedeul descris mai sus. Aceste date arată o reproductibilitate bună, iar erorile sînt cele obișnuite metodelor volumetrice. Metoda descrisă este rapidă, o determinare nu durează mai mult de 15 minute.

Calculul stoichiometric au fost efectuate considerînd următoarele reacții de precipitare:



iar pentru calculul condițiilor de lucru s-au utilizat următoarele constante:

$$S_{\text{PbC}_2\text{O}_4} = 3,2 \cdot 10^{-11} \quad [4], \quad K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\text{H}} = 6,5 \cdot 10^{-2},$$

$$K_{\text{HC}_2\text{O}_4}^{\text{H}} = 6,1 \cdot 10^{-5} \quad [4], \quad K_{\text{H}_3\text{Y}} = 10^{21,091} \quad [5] \text{ și } K_{\text{PbY}^{2-}} = 10^{18,04} \quad [6].$$

Tabel 5

| Miligrame acid tartric | | | Eroarea % |
|------------------------|-------|-----------|--------------|
| luat | aflat | diferența | |
| 6,00 | 6,03 | +0,03 | +0,46 |
| 6,00 | 5,96 | -0,04 | -0,67 |
| 9,00 | 9,07 | +0,07 | +0,70 |
| 9,00 | 9,06 | +0,06 | +0,64 |
| 12,00 | 12,05 | +0,05 | +0,37 |
| 12,00 | 12,07 | +0,07 | +0,50 |
| 15,00 | 15,05 | +0,05 | +0,33 |
| 15,00 | 14,91 | -0,09 | -0,60 |
| 18,00 | 18,07 | +0,07 | +0,32 |
| 18,00 | 17,95 | -0,05 | -0,70 |

(Intrat în redacție la 4 martie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. B. Budesinsky, Coll. Czech. Chem. Commun., **22**, 230 (1957).
2. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem, **8**, fasc. 1, 179 (1963). Chem. Abstr., **61**, 10097 d (1964).
3. C. Liteanu, I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8**, fasc. 2, 113, (1963). Chem. Abstr. **61**, 11600 e (1964).
4. I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *Obimnii analiz. Tom I. Teoreticeskaiia ciasti. Gosudarstvennoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo himiceskoi literaturi, Moskva-Leningrad, 1950, paginile 314, 324.*
5. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 1798 (1947).
6. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956, pag. 7.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ, ЛИМОННОЙ И
ВИННОЙ КИСЛОТ

(Резюме)

В статье приводится общий метод определения органических кислот путём их осаждения раствором металлического катиона (Pb^{2+}), с которым они образуют трудно растворимые осадки, с последующим комплексометрическим перетитрованием (комплексом III) избытка осаждающего катиона, в присутствии хорошо подобранного металлохромового индикатора (фиолетовый пирокатехин). Метод был применён для определения щавелевой, лимонной и винной кислот.

DÉTERMINATION COMPLEXONOMETRIQUE DES ACIDES OXALIQUE,
CITRIQUE ET TARTRIQUE

(Résumé)

Les auteurs présentent une méthode générale de détermination des acides organiques, par leur précipitation au moyen de la solution d'un cation métallique (Pb^{2+}) avec lequel ils forment des précipités peu solubles, précipitation suivie du retitrage complexométrique (complexon III) de l'excès de cation précipitant, en présence d'un indicateur métallochromique convenablement choisi (violet de pyrocatechine). La méthode a été appliquée à la détermination de l'acide oxalique, de l'acide citrique et de l'acide tartrique.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL STRUCTURII UNOR ACIZI PERIODICI CU COBALT(III)-AMINE

de

CSABA VÁRHELYI, IOSIF HORVÁT, IOAN TREIBER, ERICA HAMBURG

În literatură se cunosc mai mulți acizi oxigenați, care derivă din iodul heptavalent [1]. R. Ripan și A. Ducea [2—4] au demonstrat prin măsurători conductometrice că majoritatea acizilor periodici sînt izopolimerici ale acidului paraperiodic H_5JO_6 . În stare liberă se cunoaște numai H_5JO_6 , iar ceilalți acizi se cunosc numai sub formă de combinații. Compoziția și structura lor a fost stabilită numai în cazul paraperiodaților, dimezoperiodaților și metaperiodaților în stare anhidră ($Ca_5(JO_6)_2$, $Hg_5(JO_6)_2$, $Ca_2J_2O_9$, KJO_4).

Structura majorității periodaților hidratați nu s-a stabilit pînă în prezent. Periodații metalelor — cu excepția citorva săruri alcaline — sînt substanțe greu solubile în apă. Multe dintre aceste substanțe nu sînt unitare din cauza echilibrelor foarte complicate între diferiți produși de disociere și de condensare ai acidului paraperiodic în funcție de temperatură, de concentrație de p_H -ul soluției și de alți factori, care determină formarea sărurilor diferiților acizi periodici. J. Crouthamel și colaboratorii [5—6] au stabilit, prin măsurători spectroscopice în UV, că în soluția acidului paraperiodic într-un domeniu de p_H : 0—7 există H_5JO_6 , $H_4JO_6^-$, $H_3JO_6^{2-}$ și JO_4^- .

Alte măsurători indirecte conductometrice [2—4] confirmă existența și a altor forme complexe în soluția apoasă a periodaților: $HJ_2O_{13}^-$, $H_7J_2O_{11}$, $H_{10}J_3O_{16}^-$, $H_{11}J_2O_{13}^-$, $H_{13}J_4O_{21}^-$.

Într-o serie de lucrări anterioare [7—15] s-au descris mai multe săruri complexe noi ale acizilor periodici cu diferiți cationi complecși cobalt-(III)-aminici mono- și polivalenți. Majoritatea acestor săruri sînt frumos cristalizate cu compoziție bine definită și din această cauză pot servi și la punerea în evidență a diferitelor forme ale acizilor periodici, în funcție de pH -ul soluției.

Studiile preparative [7—15] confirmă existența ionilor JO_4^- , $HJ_2O_9^{-3}$, $J_2O_9^{-4}$, eventual și a $H_3JO_6^{-2}$ între $p_H = 1—11$.

Nu s-au obținut periodați cobalt III-aminici corespunzători acizilor izopolimerici: H_3JO_5 , $H_8J_2O_{11}$, $H_{11}J_3O_{16}$, $H_{12}J_2O_{13}$, $H_{14}J_4O_{21}$.

Periodații de tipul $Me^I H_4JO_6$ nu se cunosc în literatură. Aceste substanțe ipotetice se transformă în metaperiodați simpli $Me JO_4$ prin deshidratare internă. S-a presupus că în mediu acid forma JO_4^- este predomi-

nantă. Aceasta a fost confirmată și prin obținerea unei serii întregi de metaperiodați monoacidopentamin- și diacido-tetramin-cobaltici $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{JO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{JO}_4$ [7, 8, 10, 11, 14, 15] care s-au obținut printr-o serie de reacții de dublu schimb în mediu acid. Această grupă de combinații am completat-o cu 10 substanțe noi: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Py}](\text{JO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } \beta \text{ Picolin}](\text{JO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } (\gamma \text{ Picolin})](\text{JO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Anilin}](\text{JO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ Picolin})_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ Picolin})_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etil-anilin})_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xylidin})_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluidin})_2]\text{JO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ naftilamin})_2]\text{JO}_4$.

Majoritatea metaperiodaților se formează fără apă de cristalizare și din această cauză, la metaperiodații anhidri nu rămâne deschisă nici o problemă structurală.

Periodații hexamin- și monoacido-pentamin-cobaltici conțin în general mai multe molecule de apă. Pe cale chimică nu putem rezolva problema dacă moleculele de apă sînt legate în sfera exterioră de coordinare ca apă de cristalizare, sau sînt legate direct la iod ca apă constituțională.

În lucrările noastre anterioare periodații hexamin-cobaltici de formulă brută $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_7\text{J}_2\text{O}_{12}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{H}_7\text{J}_2\text{O}_{12}$, etc. [9, 12] i-am considerat drept combinații supracomplexe: $[\text{Co}(\text{Amin})_6] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$ sau dimezoperiodați acizi $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Formula de dimezoperiodat este mai probabilă, deoarece supracomplecși se descompun în general prin spălare cu apă.

Analizele termogravimetrice, însă, arată că aceste substanțe se descompun înaintea eliminării moleculelor de apă de cristalizare. Temperatura de descompunere 90–110° [9–12].

Cationii monoacido-pentamin cobaltici formează cu acidul paraperiodic în mediul slab alcalin $\text{pH} \approx 10\text{--}12$ o grupă caracteristică de combinațiuni cu formula brută $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_5\text{JO}_7$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_7\text{JO}_8$ [7].

Aceste formule brute corespund la trei izomeri structurali:

- paraperiodați acizi: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 H_2O)
 - mezoperiodați acizi: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{HJO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (3 H_2O)
 - dimezoperiodați normali: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (7 H_2O)
- („X” = Cl, Br, NO_2 , NO_3 , NCS, HCOO)

Analiza termogravimetrică nici în acest caz nu rezolvă problema izomeriei [10]. Rezultate pozitive s-ar putea aștepta de la analize spectroscopice în infraroșu.

Spectrele IR ale citorva meta-, mezo-, dimezo- și orto-periodați a metalelor alcaline NaJO_4 , KJO_4 , $\text{Li}_3\text{JO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$, Li_3JO_6 , $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ au fost studiate de către H. Siebert [16–17] și P. N a t a l i s [18].

În urma acestor cercetări s-au stabilit pozițiile frecvențelor de vibrații $\nu\text{J}-\text{O}$, $\delta\text{J}-\text{OH}$, $\nu\text{O}-\text{H}$, $\nu\text{H}_2\text{O}$. S-a găsit că la metaperiodații metalelor alcaline frecvențele de valență triplu degenerate $\nu\text{J}-\text{O}$ apar în jurul 850 cm^{-1} , iar la acidul ortoperiodic și la ortoperiodați la 700 cm^{-1} .

Frecvența de valență $\nu\text{J}-\text{O}$ la mezoperiodați se situează în jur de a 750 cm^{-1} , iar în spectrul dimezoperiodatului de potasiu la 792 cm^{-1} .

Spectrele IR ale periodaților cobalt-(III)-aminici sînt mult mai complicate decît cele ale periodaților metalelor alcaline. Frecvențele $\delta\text{J}-\text{OH}$,

$\nu\text{H}_2\text{O}$, $\nu\text{O}-\text{H}$ se suprapun cu frecvențele $\nu\text{N}-\text{H}$, δNH_2 , $\nu\text{N}-\text{O}$, etc. ale cationilor complecși în regiunile 1000–1700, 3000–3400 cm^{-1} și din acest motiv am studiat numai frecvențele $\nu\text{J}-\text{O}$.

În spectrele a 4 periodați hexaminici și a 3 periodați monoacidopentaminici am găsit o bandă intensă la 780 cm^{-1} pe care o putem atribui vibrațiilor de valență $\nu\text{J}-\text{O}$ caracteristice dimezoperiodaților.

Apariția acestei benzi arată că toate substanțele examinate sînt dimezoperiodați hidratați.

În lucrarea de față prezentăm și un studiu scurt asupra analizei röntgenografice prin metoda Debye-Scherrer a 15 periodați din lucrările anterioare [8, 12, 13].

Partea experimentală.

Sinteza unor noi metașperiodați monoacido-pentamin- și diacido-tetramin cobaltici. Metașperiodații monoacido-pentaminici s-au obținut după o ședere de 24–48 de ore, din 10 millimoli de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Amin}] \text{Cl}_2$ în 25 ml apă și din 20 millimoli $\text{H}_5\text{J}\text{O}_6$ în 25 ml apă.

Derivații diacido-tetraminici se prepară din 10 millimoli de $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \text{Cl}$ în 150–200 ml alcool etilic 70% cu un mic exces de $\text{H}_5\text{J}\text{O}_6$ în apă. Caracterizarea și datele analitice referitoare la aceste substanțe sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Periodați noi cobaltaminici

| Nr. | Formula | Ran- da- ment (%) | Greut. mol. | Date analitice | | Caracterizare |
|-----|---|----------------------------|----------------|--------------------|---------------|--|
| | | | | Calculat | Găsit | |
| 1 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClP}\gamma](\text{JO}_4)_2$ | 40 | 675,3 | Co 8,73 J 37,58 | 8,82 38,10 | Prisme roșii, mari neregulate |
| 2 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta \text{ Picolin}] \cdot (\text{JO}_4)_2$ | 45 | 689,3 | Co 8,55 J 36,82 | 8,40 37,10 | Prisme mari, roșii |
| 3 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\gamma \text{ Picolin}] \cdot (\text{JO}_4)_2$ | 45 | 689,3 | Co 8,55 J 36,82 | 8,64 36,60 | Prisme neregulate, roșii |
| 4 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Anilin}] \cdot (\text{JO}_4)_2$ | 40 | 689,3 | Co 8,55 J 36,82 | 8,36 36,35 | Agregate de ace roșii sub formă de stea |
| 5 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ Picolin})_2] \text{JO}_4$ | 98 | 666,3 | Co 8,84 N 12,60 | 8,75 12,75 | Plăci hexago- nale, străluci- toare, de culoa- re brună |
| 6 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma \text{ Picolin})_2] \text{JO}_4$ | 99 | 666,3 | Co 8,84 N 12,60 | 8,92 12,45 | Prisme scurte, romboedrice, de culoare brună |
| 7 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etilalanin})_2] \cdot \text{JO}_4$ | 90 | 722,4 | Co 8,16 N 11,60 | 8,32 11,45 | Agregate ace, galbene |
| 8 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xylidin})_2] \text{JO}_4$ | 80 | 722,4 | Co 8,16 N 11,60 | 8,25 11,73 | Ace subțiri, galbene |
| 9 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2] \text{JO}_4$ | 95 | 766,5 | Co 7,69 N 10,96 | 7,86 11,15 | Agregate de ace subțiri mici, galbene |
| 10 | $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluidin})_2] \text{JO}_4$ | 80 | 694,3 | Co 8,49 N 12,10 | 8,38 12,26 | Ace subțiri, galbene |

„en” = etilendiamină: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, „DH” = dimetilglioximă: $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$

„Py” = piridină

Spectrele de absorbție în infraroșu în intervalul de 400–1800, respectiv 2900–3400 cm^{-1} au fost obținute cu un spectrofotometru UR 10 „Carl Zeiss Jena” utilizându-se prisme de bromură de potasiu, de clorură de sodiu și de fluorură de litiu. A fost folosită tehnica discului de bromură de potasiu. Spectrele IR ale dimezoperiodaților studiați sînt reprezentate în figurile 1–7.

Analiza röntgenografică. Analizele au fost făcute cu un aparat Röntgen pentru analiza structurală tip VEB-M-TUR 60. La expunere s-a folosit anticatod de cupru, la o tensiune de 50 KV cu o intensitate de curent de 10 mA. Timpul de expunere a fost 4 ore. Pentru monocromatizare s-a folosit o placă de nichel. În nomogramele din figurile 8–9 este reprezentată totalitatea reflexelor, redată prin reprezentarea intensităților relative în funcție de valorile unghiului de difracție. Valorile intensităților relative au fost stabilite în mod subiectiv considerîndu-se patru grade: foarte slabă, slabă, intensă și foarte intensă.

Din numărul relativ mare al liniilor se constată că substanțele au o simetrie de ordin inferior. Comparînd nomogramele Debye-Scherrer se observă o oarecare distribuție asemănătoare a liniilor din cauza unor componenți comuni Co , JO_4 . Maxime pronunțate în jur de 9° și 12° . În nomograme există și multe abateri datorită diferențelor ce există în sfera interioară de coordinare a cationilor complecși.

(Intrat în redacție la 8 martie 1966)

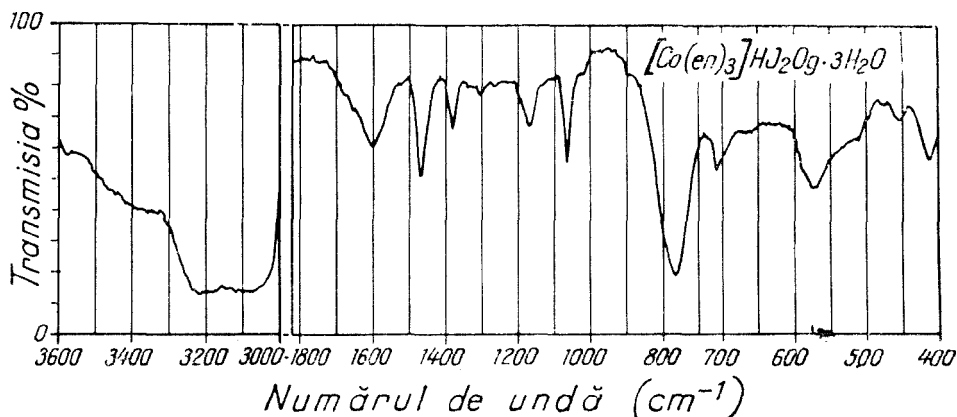


Fig. 1. Spectrele de absorbție în infraroșura ale unor periodați de tipul hexamin cobaltic

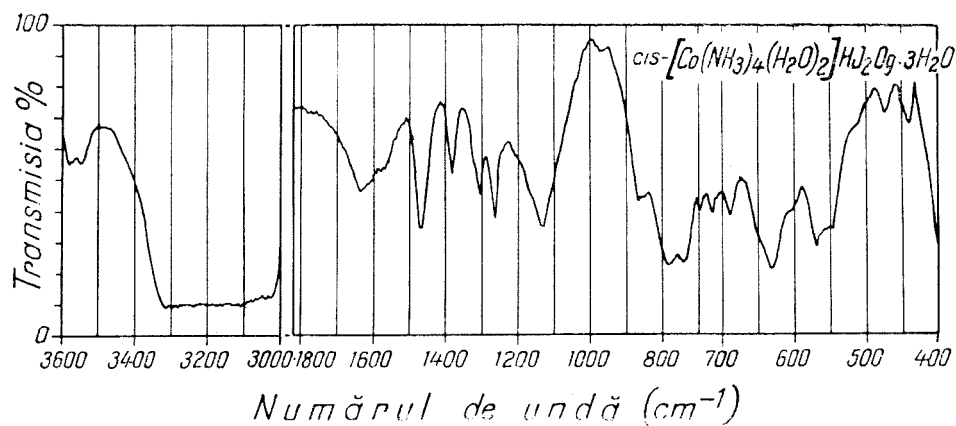
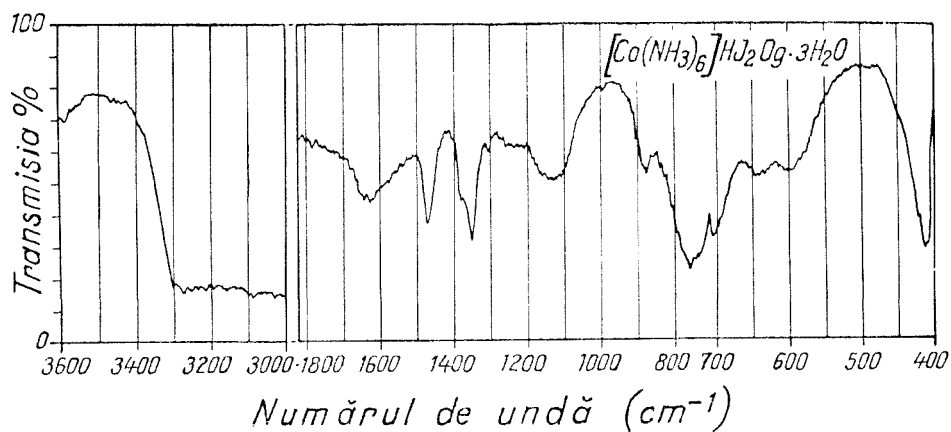
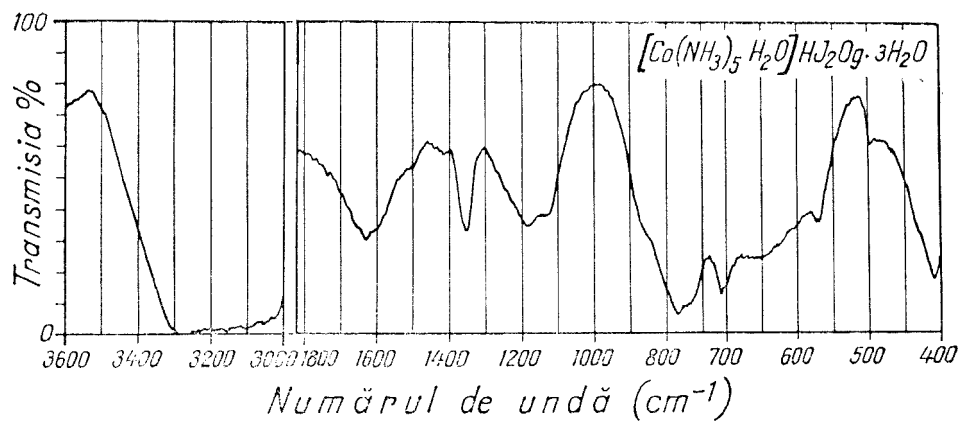


Fig. 2 - 4. Spectrele de absorbție în infraroșu ale unor periodați de tipul hexamin-cobaltic.

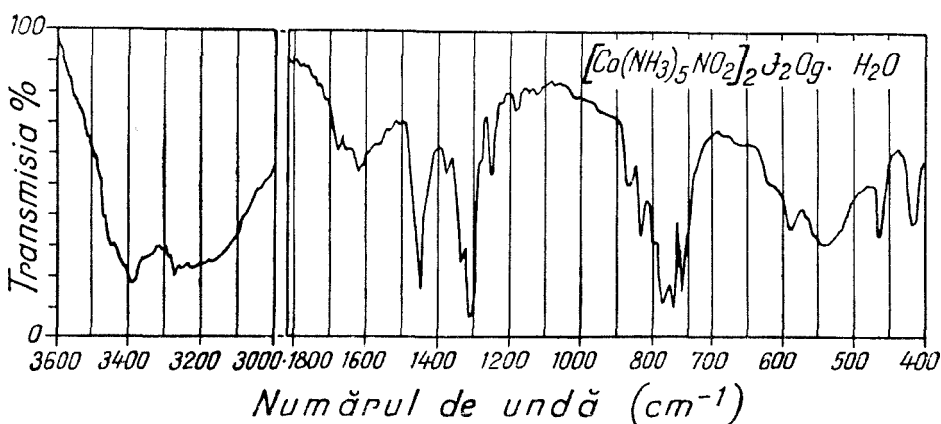
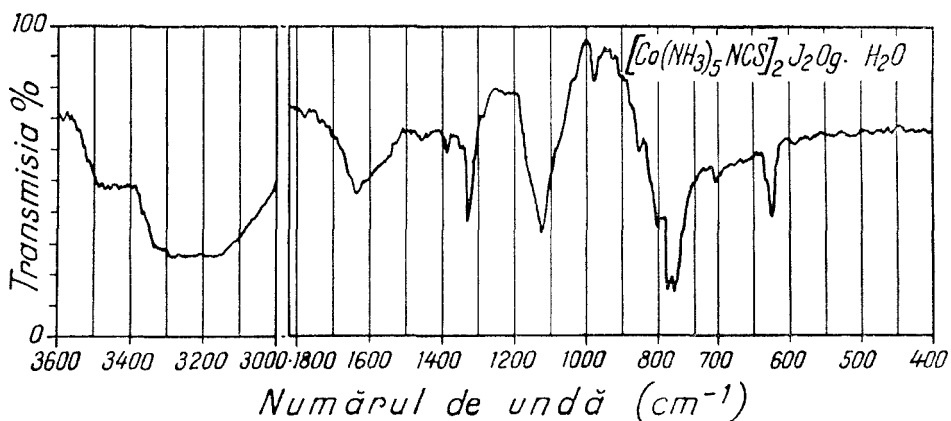
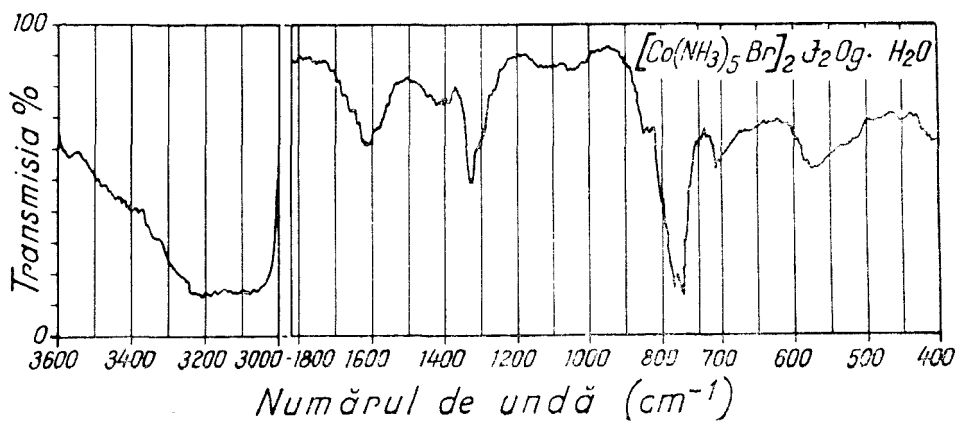


Fig. 5 - 7. Spectrele de absorbție în infraroșu ale unor periodați de tipul monoacido-pentamin-cobaltic.

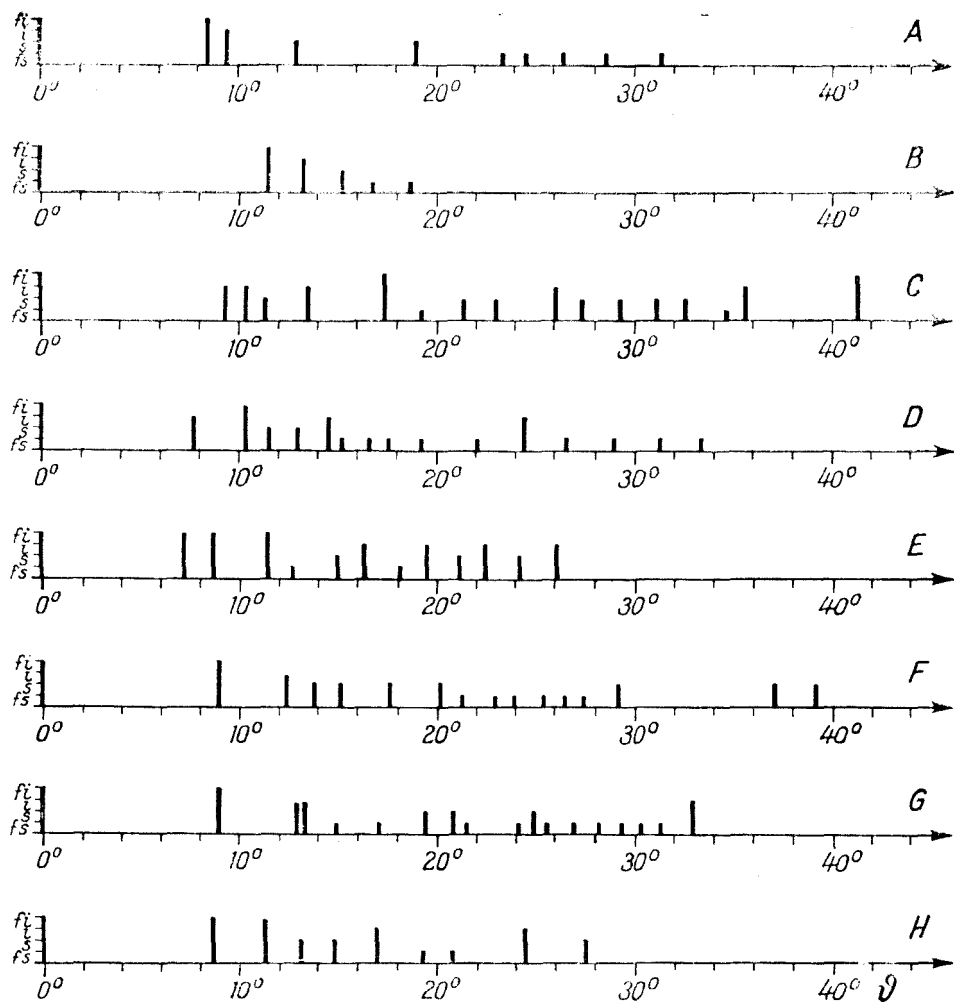
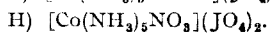
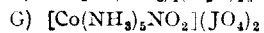
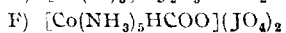
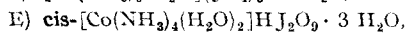
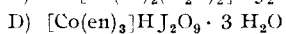
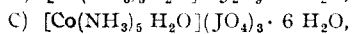
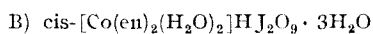
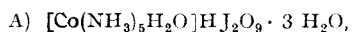


Fig. 8. Nomograme Debye-Scherrer.



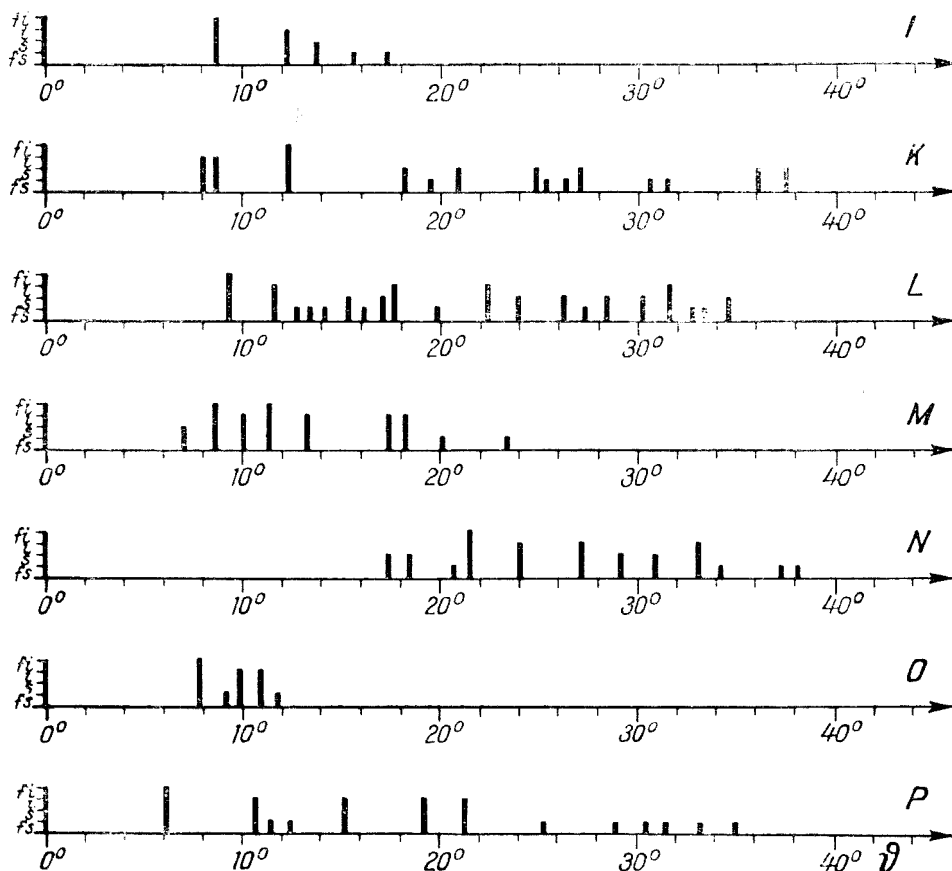
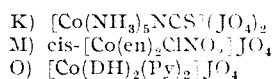
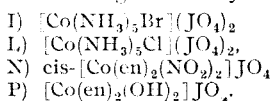


Fig. 9. Nomograme Debye-Scherrer.



BIBLIOGRAFIE

1. F. Smith, *Analytical Application of Periodic Acid and Iodic Acid and their Salts*, Ed. Columbus-Ohio, p. 15 (1950).
2. R. Ripan și A. Duca, *Bul. Soc. Ști. Cluj*, **10**, fasc. 1, 130 (1948).
3. R. Ripan și A. Duca, *Anal. Acad. R.P.R. Sect. Șt. Mat.-Fiz.-Chim. Seria A*, **2**, Memoriu II (1949).
4. R. Ripan și A. Duca, *Acad. R.P.R. Bul. Ști. Seria Mat.-Fiz.-Chim.*, **2**, 268 (1950).
5. J. Crouthamel, N. Meek și A. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3031 (1949).
6. J. Crouthamel și N. Hayes, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 82, (1951).
7. R. Ripan și Cs. Várhelyi, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **10**, 43 (1959).
8. R. Ripan și Cs. Várhelyi, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **10**, 51 (1959).

9. Cs. Várhelyi, M. Kézsmárky și E. Borovszky, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **3**, 47 (1959).
10. Cs. Várhelyi, E. Kékedy și A. Götz, Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj, **10**, 251 (1959).
11. I. Soos, Cs. Várhelyi și E. Stoicovici, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **11**, 249 (1960).
12. I. Soos, Cs. Várhelyi și J. Treiber, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **4**, 85 (1960).
13. R. Ripan, I. Soos și Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **5**, 53 (1961).
14. N. I. Lobanov, Zhur. neorg. Khim. **5**, 565 (1966).
15. N. I. Lobanov, Zhur. neorg. Khim. **7**, 48 (1962).
16. H. Siebert, Z. anorg. Chem. **303**, 162 (1960).
17. H. Siebert, Z. anorg. Chem. **304**, 266 (1960).
18. P. Natalis, Ann. soc. sci. Bruxelles, Ser. I, **73**, 261 (1959).

К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ЙОДНЫХ КИСЛОТ С КОБАЛЬТ-(III)-АМИНАМИ

(Р е з ю м е)

Описывается синтез и свойства 10 метапериодатов моно-ацидо-пентамин- и диацидо-тетрамин-кобальтового типа (см. таблицу I).

При сравнении результатов некоторых предыдущих препаративных работ [7—15] устанавливается, что кобальт-(III)-аминные периодаты, будучи хорошо кристаллизуемыми, с определенным составом, могут быть использованы для выявления форм йодных кислот. Подготовительные исследования подтверждают существование ионов JO_4^- , $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_9^{-3}$, $\text{J}_2\text{O}_9^{-4}$ возможно и $\text{H}_3\text{JO}_6^{-2}$ между $\text{pH}=1$ и 11. Не были получены кобальт-(III)-аминные периодаты, соответствующие изополиiodным кислотам H_3JO_5 , $\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_{11}\text{J}_3\text{O}_{16}$, $\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_{13}$, $\text{H}_{14}\text{J}_4\text{O}_{21}$.

Из спектров в ИК области гексаминных периодатов с простейшей формулой: $(\text{Co}(\text{Amin})_6)_n \text{H}_7\text{J}_2\text{O}_{12}$ вытекает, что они не являются сверхкомплексными соединениями: $(\text{Co}(\text{Amin})_6)_n \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$, а кислотными димезопериодатами: $(\text{Co}(\text{Amin})_6)_n \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Моноацидо пентамин-кобальтовые периодаты с простейшей формулой $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})_n \text{H}_5\text{JO}_8$ или $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})_n \text{H}_7\text{JO}_8$ также являются димезопериодатами: $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})_n \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($7 \text{H}_2\text{O}$). Их изомерная структура кислотного парапериодата $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})_n \text{H}_3\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{H}_2\text{O}$) или мезопериодата $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})_n \text{HJO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{H}_2\text{O}$) менее возможна.

Рентгенографический анализ методом DEBYE-SCHERRER 15 периодатов этой группы [8,12,13] указывает на то, что вещества имеют симметрию низшего порядка и отмечено некоторое сходное распределение линий из-за отдельных обидых компонентов (Co, JO_4).

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE CERTAINS ACIDES PERIODIQUES À COBAL(T(III)AMINES

(R é s u m é)

Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés de 10 métaperiodates du type mono-aciido-pentamine- et diaciido-tétramine-cobaltique (v. tabl. I).

En comparant les résultats de travaux préparatoires antérieurs [7—15] on constate que les periodates cobalt(III)aminiques, remarquablement cristallisés et avec une composition bien définie, peuvent par conséquent servir à mettre en évidence les différentes formes des

acides périodiques. Les études préparatoires confirment l'existence des ions JO_4 , $\text{HJ}_2\text{O}_9^{3-}$, $\text{J}_2\text{O}_9^{3-}$, éventuellement aussi de $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$, entre $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 11$. La même méthode préparatoire n'a pas permis d'obtenir des périodates cobalt(III)aminiques correspondant aux acides isopolyperiodiques: H_3JO_5 , $\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_{11}\text{J}_3\text{O}_{16}$, $\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_{13}$, $\text{H}_{14}\text{J}_4\text{O}_{21}$

Des spectres IR des périodates hexaminiques de formule brute: $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{H}_7\text{J}_2\text{O}_{12}$ il ressort que ceux-ci ne sont pas des combinaisons surcomplexes de type $[\text{Co}(\text{Amin})_6] \cdot \text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_5\text{JO}_6$, mais des dimésopériodates acides $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{H}_2\text{JO}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Les périodates monoacido-pentamine-cobaltiques de formule brute: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_5\text{JO}_7$, ou $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_7\text{JO}_8$ sont de même des dimésopériodates $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(7\text{H}_2\text{O})$. Leur structure isomère de parapériodate acide $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}(2\text{H}_2\text{O})$ ou de mésopériodate $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{HJO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(3\text{H}_2\text{O})$ est moins probable.

L'analyse Roentgen par la méthode Debye-Scherrer de 15 périodates de ce groupe [8, 12, 13] montre que les substances ont une symétrie d'ordre inférieur et l'on observe une certaine distribution analogue des lignes en raison de leurs composants communs (Co, IO_4).

STUDIU ASUPRA SULFAMIDELOR, BENZAMIDELOR
ȘI BENZHIDRAZIDELOR (XX)

Obținerea combinațiilor complexe ale sărurilor de Cu(II) și Hg(II)
cu o-, m-, p-aminobenzamide

de

CONSTANTIN GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei
și RODICA MICU-SEMENIUC

Într-o notă anterioară [1] s-au comunicat sintezele unei serii de combinații complexe ale p-aminobenzamidei cu unele săruri metalice, în comparație cu complecșii obținuți cu p-aminobenzensulfonamida. Pentru a avea un tablou mai complet asupra comportării aminobenzamidelor izomere, ca liganzi, în prezenta notă se expun rezultatele obținute în încercările de sintetizare a complecșilor cu o- și m-aminobenzamide și unele săruri de Cu(II) și Hg(II).

Prin sintezele realizate în condițiile arătate mai departe, s-au obținut următoarele combinații complexe noi:

| | | | |
|---|------|---------------|-----------------------------|
| $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{o-AB})_2]$ | I | microcristale | verzi |
| $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{o-AB})]$ | II | „ | cărămizii |
| $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{m-AB})_2]$ | III | „ | a) brune b) verde închis |
| $[\text{CuSO}_4 \cdot (\text{o-AB})_2]$ | IV | „ | verzi-măslinii |
| $[\text{HgCl}_2 \cdot (\text{o-AB})]$ | V | „ | slab galbene |
| $[\text{HgCl}_2 \cdot (\text{o-AB})_2]$ | VI | „ | slab galbene |
| $[\text{HgCl}_2(\text{m-AB})]$ | VII | „ | slab roze |
| $[\text{HgCl}_2(\text{m-AB})_2]$ | VIII | „ | slab roze |

o-AB = o-aminobenzamidă ; m-AB = m-aminobenzamida ; p-AB = p-aminobenzamida.

Sintezele substanțelor. Aminobenzamidele au fost sintetizate după datele din literatură [2, 3, 4], iar sărurile metalice au fost de puritate p.a.

$[\text{CuCl}_2(\text{o-AB})_2]$ (I). Se dizolvă 0,43 g o-AB în 15 ml metanol și 0,20 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea strict necesară de metanol. Se amestecă soluțiile și se evaporă pe baia de apă până la un volum de 4–5 ml. La răcire se agită puternic. Rezultă astfel un precipitat microcristalin de culoare verde. Se filtrează și se spală cu 1–2 ml metanol.

Analiza: G.M. = 406,75

Calculat: Cu 15,62; Cl 17,42; N 13,77

Găsit: Cu 15,93; Cl 17,28; N 13,76.

$[CuCl_2(o-AB)]$ (II). Se dizolvă separat 0,2 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ și 0,22 g o-AB, în cantitatea strict necesară de metanol. Se amestecă soluțiile (volum total cca. 10 ml) și, în primul moment, apare un precipitat verde cu aspectul substanței I. Se evaporă tot conținutul (precipitatul și soluția) pe baia de apă. În timpul încălzirii precipitatul obținut inițial se dizolvă. Pe măsura evaporării și a agitării continue se formează un precipitat de culoare cărămizie, care după răcire se filtrează, se spală cu 1–2 ml metanol. În apă, precipitatul cărămiziu trece mai întâi în verde și apoi se dizolvă.

Analiza: G.M. = 270,60

Calculat: Cu 23,48; Cl 26,20; N 10,35

Găsit: Cu 23,31; Cl 26,34; N 10,48.

$[CuCl_2(m-AB)_2]$ (III). a) Se dizolvă 0,22 m-AB în 100 ml metanol la care se adaugă 0,1 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Se agită puternic și după câteva minute începe separarea unui precipitat de culoare brună. Se lasă totul în repaus 24 ore, apoi se filtrează, se spală cu 2–3 ml metanol.

Analiza: G.M. = 406,75

Calculat: Cu 15,62; Cl 17,42; N 13,77

Găsit: Cu 15,58; Cl 17,06; N 13,93.

b) Lucrând cu aceleași cantități de substanță ca la a, dar utilizând etanol (în loc de metanol), rezultă un precipitat de culoare verde închis, care prin analiză corespunde aceluiași raport 1Cu:2m-AB. În apă se dizolvă mai greu decât precedentă, soluția colorându-se în brun-vioaceu.

Analiza:

Găsit: Cu 15,98; Cl 17,37; N 13,98.

c) În încercările făcute pentru obținerea compusului în raport de combinare 1Cu:1m-AB, plecând de la cantități exacte stoechiometrice în metanol, rezultă același compus ca la a).

Analiza:

Găsit: Cu 15,76; Cl 17,56.

$[CuSO_4(o-AB)_2]$ (IV). Se dizolvă 0,2 g o-AB în 10 ml metanol și 0,35 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 15 ml apă. Se încălzesc ambele soluții pînă aproape de fierbere și apoi se amestecă. În timpul răcirii, sub agitare, se separă un precipitat microcristalin de culoare olive. După 24 ore, se filtrează, se spală cu 2–3 ml metanol și se usucă în aer. Substanța este stabilă, se dizolvă în apă la rece și în metanol la cald.

Analiza: G.M. = 431,90

Calculat: Cu 14,71; SO_4^{2-} 22,24.

Găsit: Cu 14,80; SO_4^{2-} 22,03.

$[HgCl_2(o-AB)]$ (V). Se dizolvă 0,25 g $HgCl_2$ în 10 ml apă și 0,14 g o-AB în 15 ml metanol. Soluțiile se încălzesc și se amestecă. Prin răcire, sub agitare, se formează un precipitat de culoare slab galbenă. Produsul se filtrează, se aspiră puternic la trompă.

Analiza: G.M. = 407,67

Calculat: Hg 49,22; Cl 17,40

Găsit: Hg 50,14; Cl 17,67.

$[HgCl_2(o-AB)_2]$ (VI). Din soluția rămasă după filtrarea compusului de mai sus, se formează un precipitat, chiar în vasul de filtrare, de aceeași culoare, care prin analiză corespunde raportului de combinare 1 Hg:2(o-AB).

Analiza: G.M. = 543,82

Calculat: Hg 36,89; Cl 13,04

Găsit: Hg 36,29; Cl 12,80

$[HgCl_2(m-AB)]$ (VII). Prin amestecarea soluțiilor obținute prin dizolvarea a 0,25 g $HgCl_2$ în 10 ml apă și a 0,15 g m-AB în 15 ml metanol, încălzite în prealabil, se separă un precipitat de culoare slab roz. După răcire se filtrează, se spală cu 2–3 ml metanol.

Analiza : G.M. = 407,67

Calculat : Hg 49,22 ; Cl 17,40

Găsit : Hg 48,50 ; Cl 16,88.

[HgCl₂(m-AB)₂] (VIII). Ca și în cazul complexșilor similari cu o-AB, și în cazul celor cu m-AB, din soluția rămasă după filtrarea compusului precedent, se separă un nou compus, care corespunde raportului de combinare 1 Hg : 2(m-AB). Complexul este tot de culoare slab-roz.

Analiza : G.M. = 543,82

Calculat : Hg 36,89 ; Cl 13,04

Găsit : Hg 37,40 ; Cl 13,60.

Compușii I, II și III sînt stabili în aer, se dizolvă în metanol și se descompun în apă. Compușii V—VIII sînt solubili în metanol și apă mai ales la cald. Prin păstrare mai îndelungată în aer, substanțele cu Hg sînt mai puțin stabile, culoarea lor devine slab cenușie

Substanțele sintetizate se usucă în aer și apoi se analizează.

Analizele s-au efectuat după metodele cunoscute. Cuprul s-a precipitat sub formă de [CuPy₂(NCS)₂] și s-a calcinat la oxid, iar Hg sub formă de [Cu en₂][HgJ₄]. De observat că la determinarea Cu(II) din complexșii cu m-AB (III) nu se formează precipitatul verde, [CuPy₂(NCS)₂], ci un precipitat alb, care prin calcinare dă procentul de cupru așteptat. Acest precipitat alb rezultă în urma acțiunii reducătoare a m-AB, ceea ce nu s-a observat la complexșii de Cu cu o- și p-AB. Dar acțiunea reducătoare a o-, m- și p-aminobenzamidelor se manifestă prin instabilitatea în timp a complexșilor cu Hg(II), precum și atunci cînd s-a încercat obținerea complexșilor corespunzători cu AgNO₃. În acest din urmă caz se separă argint metalic sub formă de pulbere neagră, ca și în cazul aminobenzhidrazidelor, cînd s-a urmărit obținerea complexșilor cu Ag, Au, Pt [1 ; 5].

*

Comparînd combinațiile celor trei izomeri ai aminobenzamidei cu diferite săruri metalice, se constată că în toate cazurile studiate se obțin aceleași raporturi de combinare, 1Me : 1AB sau/și 1Me : 2AB, oricare ar fi poziția funcției aminice în raport cu grupa amidică. Ca și în cazul izomerilor aminobenzhidrazidei (ABH) [5], aminobenzamidele considerate nu exercită nici o acțiune preferențială în ceea ce privește formarea combinațiilor complexe cu sărurile metalice.

De asemenea nici anionii sărurilor (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) sau cationilor (Cu, Hg, Cd, Zn, Co) nu influențează numărul liganzilor coordinați la atomul central. Legarea uneia sau a două molecule de AB sau ABH depinde mai mult de condițiile de sinteză, în special de raportul stoichiometric al componenților folosiți în sinteză.

La sinteza complexului [CuCl₂ · (o-AB)] (II), în metanol, se formează mai întîi un compus verde, care se dizolvă la cald, iar din soluția concentrată pe baie de apă, la răcire, se separă un produs de culoare cărămizie. Acesta din urmă, introdus în puțină apă, își schimbă culoarea în verde și apoi se dizolvă, soluția rămînd verzuie. Prin diluare cu mai multă apă, soluția devine aproape incoloră. Probabil că aici, deși s-au luat în lucru cantități stoichiometrice în raport de 1 Cu : 1 (o-AB), totuși, în primul moment, se formează complexul I, 1 Cu : 2(o-AB), de culoare verde. Prin încălzirea și concentrarea soluției, trece în complexul II, cărămiziu, care a fost analizat. Acesta, în prezența apei, fie că se reface mai întîi compusul I, fie că, mai curînd, se formează un compus care adăunează apă, rezultînd un complex solubil de forma [CuCl₂(o-AB)(H₂O)].

În cazul sintetizării complexului dintre CuCl₂ și m-AB, se obține numai compusul cu 2(m-AB), cu orice proporție stoichiometrică s-ar lucra (III a

și III c) în metanol. Dacă se schimbă dizolvantul, întâi metanol și apoi etanol, se obțin doi compuși distincți ca culoare (III a-brun și III b-verde închis), dar cu aceeași compoziție, corespunzând raportului 1 Cu : 2(m-AB). Compusul III a-brun se dizolvă în apă, formînd o soluție incoloră și eventuală descompunere. Compusul III b-verde închis se dizolvă în apă, mai greu formînd o soluție de culoare brună-violacee. Această diferențiere între cei doi compuși s-ar datora, probabil, unei izomerii care, deocamdată, nu s-a putut preciza.

Aceste ultime aspecte vor fi cercetate mai de aproape.

(Intrat în redacție la 9 noiembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici și C. Toma, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **2**, 109 (1960).
2. E. Reichenbach și F. Beilstein, Liebigs Ann. Chem. **132**, 144 (1864).
3. L. Mc. Master și F. F. Ahmann, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 145 (1928); Chem. Zentr. **1928** I, 1384.
4. W. A. Jacobs și M. Heidelberger, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1435 (1917); Chem. Zentr. **1918** I, 23.
5. Const. Gh. Macarovici și V. Bota, Rev. Chim. Acad. R.P.R. **7**, 1055 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАМИДОВ, БЕНЗАМИДОВ И БЕНЗГИДРАЗИДОВ (XX) ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЕЙ Cu (II) и Hg (II) С о- м-, п-АМИНОБЕНЗАМИДАМИ

(Резюме)

Авторы синтезировали несколько новых соединений Cu (II) и Hg (II) с орто- и мета-аминобензамидами (АБ). Известны также и соответствующие соединения с п-АБ [1].

При сравнении соединений трёх изомеров аминобензида с различными металлическими солями устанавливается, что во всех изучаемых случаях получаются те же отношения комбинирования, 1 Me: 1 АБ или 1 Me: 2АБ, каким бы ни было положение аминной функции по отношению к амидовой группе. Так же как и в случае изомеров аминобензгидразида (АБГ) [5], изучаемые аминобензамиды не оказывают никакого предпочтительного действия в отношении образования комплексных соединений с металлическими солями.

При синтезе комплекса $CuCl_2 \cdot (o-AB)_2$ (II) в метаноле сначала образуется зелёное соединение, которое растворяется при нагревании, а из концентрированного раствора на водяной бане, при охлаждении отделяется продукт кирпичного цвета. Возможно, что здесь, хотя и работали со стехиометрическими количествами с отношением 1 Cu: 1 (o-AB), всё-таки сначала образуется комплекс I, 1 Cu: 2(o-AB), зелёного цвета. Путём подогревания и концентрирования раствора он переходит в комплекс II, кирпичного цвета, который был проанализирован.

При синтезе комплекса между $CuCl_2$ и м-АБ получается только соединение с 2(м-АБ) с каким-либо стехиометрическим отношением велась бы работа (IIIa и IIIc) в метаноле. Если изменить растворитель, сначала метанол, а затем этанол, получаются два соединения различного цвета (IIIa—коричневого и IIIb темно-зелёного), но с одинаковым составом, соединения, которые соответствуют отношению 1 Cu: 2(м-АБ). Эта дифференциация двух упомянутых соединений вероятно является результатом изомерии, которая пока ещё не была уточнена.

ETUDE DES SULFAMIDES, BENZAMIDES ET BENZOHYDRAZIDES (XX)

Obtention des combinaisons complexes des sels de Cu II et de Hg II avec *o*-, *m*-, *p*-aminobenzamides

(R é s u m é)

Les auteurs ont synthétisé quelques combinaisons nouvelles de Cu(II) et de Hg(II) avec des ortho- et méta-aminobenzamides (AB). On connaît aussi les combinaisons respectives avec *p*-AB [1].

En comparant les combinaisons des trois isomères de l'aminobenzamide avec différents sels métalliques, on constate que dans tous les cas étudiés on obtient les mêmes rapports de combinaison, 1 Me:1 AB ou 1 Me:2 AB, quelle que soit la position de la fonction aminique par rapport au groupe amidique. Comme dans le cas des isomères de l'aminobenzohydrazide (ABH) [5], les aminobenzamides considérés n'exercent aucune action préférentielle en ce qui concerne la formation des combinaisons complexes avec les sels métalliques.

Lors de la synthèse du complexe $[CuCl_2 \cdot (o-AB)]$ (II), il se forme dans le méthanol, d'abord un composé vert, qui se dissout à chaud, et, de la solution concentrée au bain marie, par refroidissement, se sépare un produit de couleur brique. Il est probable que dans ce cas, quoique l'on ait mis en oeuvre des quantités stoechiométriques dans le rapport de 1 Cu:1(o-AB), il se forme cependant, dans le premier moment, le complexe I, 1 Cu:2(o-AB), de couleur verte. Par échauffement et concentration de la solution, celui-ci passe au complexe II, rouge brique, qui a été analysé.

Dans le cas de la synthèse du complexe de $CuCl_2$ et *m*-AB, on n'obtient que le composé à 2 (*m*-AB), quelle que soit la proportion stoechiométrique avec laquelle on travaille (III *a* et III *c*) dans le méthanol. Si l'on change le dissolvant, d'abord méthanol, puis éthanol, on obtient deux composés distincts, de couleur respective III-a brun et III b-vert foncé, mais de même composition, correspondant au rapport 1 Cu:2 (*m*-AB). Cette différenciation entre les deux composés serait due probablement à une isomérisation qui, pour l'instant, n'a pu être précisée.

DETERMINAREA COMPLEXONOMETRICĂ A TALIULUI(I)

de

IOAN AL. CRIȘAN și MARIA PANITL-CETEAN

Majoritatea metodelor de determinare complexonometrică ale taliului se bazează pe reacția Tl^{3+} cu complexonii, fapt care impune oxidarea sa la această treaptă de valență, întrucît cel mai adesea el se găsește sub formă stabilă de ion monovalent.

Pentru taliul monovalent în literatură nu se dă pînă în prezent nici o metodă de determinare complexonometrică directă sau prin retritarea excesului de complexon. Sen [1] a dat însă o metodă de determinare indirectă, în care se precipită Tl^+ sub formă de $Tl_2Ag[Co(NO_2)_6]$, precipitatul se solvă în acid azotic și se titrează apoi Co^{2+} echivalent. S-a mai dat apoi și o metodă spectrofotometrică [2].

În lucrarea de față se dau cîteva metode noi pentru determinarea Tl^+ și anume: o metodă de determinare directă a taliului monovalent, trei metode pentru determinarea Tl^+ prin retritarea excesului de complexon III cu Mg^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} și o metodă pentru analiza unui amestec de $Tl^+ + Cd^{2+}$. Toate aceste metode elimină oxidarea Tl^+ la Tl^{3+} , ca atare sînt mai simple, mai ieftine și mai rapide decît metodele cunoscute în prezent.

Determinarea corectă a taliului monovalent cu complexon III impune calculul condițiilor de aciditate, respectiv este necesar să se cunoască exact în ce domeniu de pH este stabil etilendiamintetraacetatul de taliu(I) (notat prescurtat TlY^{3-}). Aceste calcule se pot efectua imediat cu ajutorul formulelor generale ale reacțiilor de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre [3], considerînd următoarea reacție:



Efectuînd calculele pe baza formulei:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{TlY^{3-}} \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{H_2Y^{2-}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (2)$$

(unde $K_{TlY^{3-}}$ este constanta de stabilitate a etilendiamintetraacetatului de taliu(I), β este gradul de transformare al TlY^{3-} în reacția (1), c_0 este concentrația analitică inițială a TlY^{3-} , iar $K_{H_2Y^{2-}}$ este constanta de stabilitate a ionului H_2Y^{2-}), se obțin datele din tabelul 1., acceptînd următoarele constante: $K_{TlY^{3-}} = 10^{5,81}$ [4] și $K_{H_2Y^{2-}} = 10^{16,42}$ [5].

Tabel 1

pH-ul de început și sfârșit de descompunere a TlY^{3-} sub acțiunea unor acizi tari

| c_0 | β | | | |
|-----------|-----------|-----------|------|-------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | 8,81 | 7,80 | 4,81 | 4,31 |
| 10^{-2} | 9,31 | 8,31 | 5,31 | 4,81 |
| 10^{-3} | 9,81 | 8,81 | 5,81 | 5,31 |

Datele din tabelul 1 arată că etilendiamintetraacetatul de talii monovalent începe să se descompună sub acțiunea unui acid tare la $pH < 8-9$ și este practic total descompus la $pH < 5-6$, în funcție de condițiile concrete de lucru. Ca atare, determinarea complexometrică a taliului(I) trebuie efectuată întotdeauna la $pH > 8$, pentru a evita erorile provenite din descompunerea parțială a TlY^{3-} , respectiv datorite neformării sale integrale în mediul de reacție neutru sau acid.

Pe această bază, s-au instituit următoarele procedee pentru determinarea taliului(I) cu ajutorul complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic):

1. *Determinarea Tl^+ prin titrare directă cu complexon III în prezență de PAN:* La soluția ce conține 3–100 mg talii monovalent în aproximativ 20–30 cm^3 , se adaugă 10 cm^3 soluție tampon (acetat de amoniu 10%, adus la $pH = 8-9$ cu amoniac), câteva picături dintr-o soluție alcoolică de PAN (piridil-azo-naftol) 0,1% și se titrează cu o soluție de complexon III 0,02 M pînă la virajul culorii de la roșu la galben pai.

În tabelul 2 se dau rezultatele obținute cu această metodă.

Tabel 2

| mg talii (I) | | Eroarea | |
|--------------|-------|------------|------------|
| luat | aflat | mg | % |
| 3,71 | 3,72 | +0,01 | +0,27 |
| 7,42 | 7,44 | +0,02 | +0,27 |
| 14,84 | 14,83 | -0,01 | -0,07 |
| 22,26 | 22,27 | +0,01 | +0,05 |
| 29,48 | 29,66 | +0,18 | +0,61 |
| 37,10 | 37,14 | +0,04 | +0,11 |
| 37,10 | 37,05 | -0,05 | -0,13 |
| 37,10 | 37,10 | $\pm 0,00$ | $\pm 0,00$ |
| 44,52 | 44,53 | +0,01 | +0,02 |
| 55,65 | 55,60 | -0,05 | -0,09 |
| 74,20 | 74,15 | -0,05 | -0,07 |
| 92,75 | 92,66 | -0,09 | -0,10 |

2. *Determinarea Tl^+ prin retitrarea excesului de complexon III cu Cu^{2+} în prezență de PAN:* La soluția de aproximativ 20–30 cm^3 care conține 3–70 mg talii(I) se adaugă un exces de complexon III 0,02 M, apoi 10 cm^3 soluție tampon (60 g NH_4Cl + 560 cm^3

amoniac concentrat, adus totul la 1000 cm³), câteva picături de soluție 0,1% PAN și se retitreză excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de Cu²⁺ (sulfat) pînă la trecerea culorii de la galben la albastru.

O b s e r v a ț i e. În acest procedeu se adaugă mai întii complexonul III și numai după aceea se adaugă soluția tampon. În caz contrar va precipita clorura de talii (I). Virajul este brusc, dar la punctul de echivalență culoarea trece de la galben la albastru prin intermediul culorii verzi.

În tabelul 3 se dau rezultatele obținute cu această metodă pe o serie de probe cu conținut cunoscut.

Tabel 3

| mg talii (I) | | Eroarea | |
|--------------|-------|---------|-------|
| luat | aflat | mg | % |
| 3,71 | 3,73 | +0,02 | +0,54 |
| 7,42 | 7,41 | -0,01 | -0,13 |
| 14,84 | 14,86 | +0,02 | +0,13 |
| 22,26 | 22,27 | +0,01 | +0,05 |
| 29,48 | 29,68 | +0,20 | +0,68 |
| 37,10 | 37,04 | -0,06 | -0,17 |
| 37,10 | 37,18 | +0,08 | +0,22 |
| 37,10 | 37,14 | +0,04 | +0,11 |
| 44,52 | 44,50 | -0,02 | -0,05 |
| 51,94 | 51,88 | -0,06 | -0,12 |
| 55,65 | 55,64 | -0,01 | -0,02 |
| 66,78 | 66,84 | +0,04 | +0,06 |

3. *Determinare Tl⁺ prin retirarea excesului de complexon III cu Zn²⁺ în prezență de eriocrom negru T:* La soluția de aproximativ 20–30 cm³ care conține 4–80 mg talii (I) se adaugă un exces dintr-o soluție 0,02 M de complexon III, 10 cm³ soluție tampon (clorură de amoniu și amoniac, de pH = 10), apoi se retitreză excesul de complexon III cu o soluție de Zn²⁺ în prezență de erio T, pînă la virajul culorii de la albastru la violet. Este important ca pH-ul soluției să fie menținut la valoarea indicată, în caz contrar se pot obține erori mari.

În tabelul 4 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unei serii de probe cu conținut cunoscut.

Tabel 4

| mg talii (I) | | Eroarea | |
|--------------|-------|---------|-------|
| luat | aflat | mg | % |
| 4,01 | 4,05 | +0,04 | +0,99 |
| 8,02 | 8,03 | +0,01 | +0,12 |
| 16,04 | 16,09 | +0,05 | +0,31 |
| 24,07 | 24,06 | -0,01 | -0,04 |
| 32,09 | 32,29 | +0,20 | +0,62 |
| 40,11 | 40,02 | -0,09 | -0,22 |
| 40,11 | 39,89 | -0,22 | -0,55 |
| 40,11 | 40,19 | +0,08 | +0,20 |
| 48,13 | 48,61 | +0,38 | +0,79 |
| 56,15 | 56,14 | -0,01 | -0,02 |
| 64,18 | 64,80 | +0,62 | +0,97 |
| 72,20 | 72,21 | +0,01 | +0,02 |

4. *Determinarea Tl^+ prin retrirarea excesului de complexon III cu Mg^{2+} în prezență de eriocrom negru T*: La soluția de 20–30 cm^3 care conține 8–40 mg talii (I) se adaugă un exces dintr-o soluție 0,02 M de complexon III, 10 cm^3 soluție tampon (clorură de amoniu și amoniac, de pH = 10), apoi se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de Mg^{2+} în prezență de eriocrom negru T, pînă la virajul culorii la violet clar.

În tabelul 5 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unor probe cu conținut cunoscut de talii (I).

Tabel 5

| mg talii (I) | | Eroarea | |
|--------------|-------|---------|-------|
| luat | aflat | mg | % |
| 8,02 | 7,97 | -0,05 | -0,62 |
| 16,04 | 16,07 | +0,03 | +0,19 |
| 24,07 | 24,05 | -0,02 | -0,08 |
| 32,09 | 32,10 | +0,01 | +0,03 |
| 40,11 | 40,13 | +0,02 | +0,05 |
| 40,11 | 39,97 | -0,14 | -0,35 |
| 40,11 | 40,04 | -0,07 | -0,17 |
| 40,11 | 40,28 | +0,17 | +0,42 |
| 40,11 | 40,17 | +0,06 | +0,15 |
| 40,11 | 40,04 | -0,07 | -0,17 |

5. *Analiza complexometrică a amestecului $Tl^+ + Cd^{2+}$* : La soluția de aproximativ 50–80 cm^3 care conține 10–50 mg talii (I) și 3–40 mg cadmiu (II), se adaugă 3–4 cm^3 dintr-o soluție tampon (acetat de sodiu 10%, adusă la pH = 5–6 cu acid acetic) și se titrează cadmiul (II) cu o soluție 0,02 M de complexon III în prezența a 2–3 picături dintr-o soluție alcoolică 0,1% de PAN, pînă la virajul culorii de la roșu la galben paiu.

În continuare, pe aceeași probă se adaugă un exces din soluția de complexon III 0,02 M, se tamponează soluția la pH = 10 (clorură de amoniu și amoniac), se mai adaugă 3–4 picături de soluție alcoolică 0,1% PAN, apoi se determină talii (I) retrind excesul de complexon III cu o soluție de Cu^{2+} 0,02 M, pînă la virajul culorii la albastru clar.

În tabelul 6 se dau rezultatele obținute la analiza unor probe cu conținut cunoscut de talii (I) și cadmiu (II).

Tabel 6

| mg talii (I) | | Eroarea | mg cadmiu (II) | | Eroarea |
|--------------|-------|---------|----------------|-------|---------|
| luat | aflat | % | luat | aflat | % |
| 9,83 | 9,75 | -0,81 | 33,66 | 33,69 | +0,09 |
| 19,65 | 19,50 | -0,76 | 33,66 | 33,63 | -0,09 |
| 29,48 | 29,86 | +1,29 | 33,66 | 33,50 | -0,48 |
| 39,30 | 38,93 | -0,94 | 33,66 | 33,72 | +0,18 |
| 53,70 | 54,19 | +0,66 | 33,66 | 33,56 | -0,30 |
| 49,13 | 48,91 | -0,45 | 3,37 | 3,40 | +0,89 |
| 49,13 | 49,02 | -0,23 | 6,74 | 6,70 | -0,59 |
| 49,13 | 49,08 | -0,10 | 13,48 | 13,55 | +0,52 |
| 49,13 | 49,19 | +0,12 | 20,22 | 20,23 | +0,05 |
| 49,13 | 49,25 | +0,22 | 26,96 | 26,87 | -0,33 |
| 49,13 | 49,19 | +0,12 | 33,66 | 33,63 | -0,09 |

Datele din tabelele de mai sus arată că aceste metode sînt reproducibile, dau erori mici, obișnuite în volumetrie și ca atare pot fi folosite cu succes la determinarea taliului(I). În ce privește titrarea directă cu complexon III în prezență de PAN, s-a constatat că la $\text{pH} > 9$ taliul(I) nu mai dă culoarea roșie cu indicatorul și deci titrarea nu se mai poate conduce în condiții optime, fapt care a și impus determinarea taliului(I) din amestecul cu cadmiul(II) prin retitrarea excesului de complexon.

Toate metodele prezentate sînt simple, rapide și pot fi executate și de personalul tehnic de laborator, ca atare pot fi acceptate ca metode rapide de analiză în laboratoarele industriale.

(Intrat în redacție la 10 martie 1966)

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

1. B. Sen, Anal. Chim. Acta., **19**, 320–322 (1958).
2. W. T. Foley, R. F. Pottie, Anal. Chem., **28**, 1101–1104 (1956).
3. C. Liteanu, I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 113–133 (1963), Chem. Abstr., **61**, 11600 e (1964).
4. J. Bouten, F. Verbeek, J. Beckhaut, Anal. Chim. Acta, **17**, 339–347 (1957)
5. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 1798 (1947)

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ(I)

(Р е з ю м е)

На основе вычисления условий работы, применяя формулы реакций замещения с реагентом, не участвующим в других равновесиях [3] авторы дают пять новых способов определения одновалентного таллия с помощью комплексона III: прямым титрованием в присутствии ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол] при $\text{pH} = 8-9$, перетитрованием избытка комплексона III раствором меди (II) в присутствии ПАН при $\text{pH} = 10$, перетитрованием избытка комплексона III раствором цинка (II) или магния (II) в присутствии чёрного эриохрома T при $\text{pH} = 10$. Дается также метод последовательного титрования смеси кадмия(II) и таллия (I) комплексоном III.

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF THALLIUM(I)

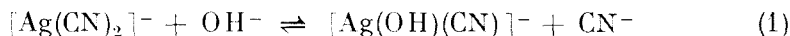
(S u m m a r y)

According to the calculation of working conditions and applying the formulae of substitution reactions with a reactant which does not participate to other equilibria the authors present five new proceedings for the determination of the monovalent thallium with complexon III: by direct titration in the presence of PAN at $\text{pH} = 8-9$, by back-titration of the excess of complexon III with a copper(II) solution in the presence of PAN at $\text{pH} = 10$, by back-titration of the excess of complexon III with a zinc(II) or magnesium(II) solution in the presence of eriochrome black T at $\text{pH} = 10$ as well as a method for the successive titration of cadmium(II) and thallium(I) mixtures with complexon III.

ГИДРОКСО-ЦИАНО-КОМПЛЕКС СЕРЕБРА

ИОАН ЖАКО и ЭЛИСАБЕТА ФЕКЕТЕ

Циано-комплексы серебра уже давно известны и хорошо изучены. О существовании смешанного гидроксо-циано-комплекса имеется однако только одно указание в литературе. Кольтхоф и Шток [1] обнаружили, что растворимость цианида серебра повышается в сильно щелочных растворах. Указанные авторы объяснили это реакцией



На основании своих опытных данных, полученных амперометрическим титрованием растворов $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ азотом серебра, в присутствии большого избытка NaOH , эти авторы вычислили константу устойчивости этого комплекса и нашли значение $6 \cdot 10^{-14}$. Значит, константа устойчивости

$$\beta_{11} = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-][\text{CN}^-]} \quad (2)$$

равна $\beta_{11} = 1,66 \cdot 10^{13}$.

В настоящей работе мы попытались определить константу устойчивости β_{11} этого комплекса потенциометрическим методом. Прежде всего мы должны были найти область концентрации, в которой эффект образования упомянутого комплекса является измеряемым. Пользуясь уравнениями

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}]$$
$$c_{\text{CN}} = [\text{CN}^-] + [\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + 3[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}]$$

выражающими аналитические концентрации серебра и цианида; значениями констант

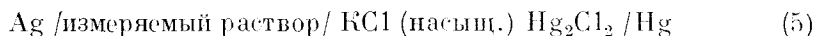
$$\beta_{20} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 7,1 \cdot 10^{20} \quad \text{и} \quad \beta_{30} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^3} = 6,4 \cdot 10^{21}$$

полученными нами раньше [2] и константой $\beta_{11} = 1,66 \cdot 10^{13}$, мы вычислили изменение потенциала серебряного электрода в растворе, содер-

жащем 10^{-2} моль/л AgNO_3 и $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCN , при прибавлении большого избытка NaOH . Эти вычисления показали, что изменение потенциала меньше 0,1 мв, даже при прибавлении стократного избытка NaOH . Мы можем ожидать однако измеряемого эффекта в случае концентраций c_{Ag} порядка 10^{-6} моль/л, при отношении $c_{\text{CN}}:c_{\text{Ag}}$ близком к 2:1 и при 10^6 -кратного избытка NaOH .

Мы обнаружили, что в таких условиях довольно трудно точно измерять потенциал серебряного электрода. Имеет большое значение употребление тщательно приготовленных электродов высокой чистоты. Мы не смогли использовать для этой цели серебрированных серебряных проволок. Мы получили воспроизводимые результаты только с серебрированными платиновыми электродами, после специальной обработки. Обнаружилось дальше, что только механическое перемешивание растворов не может обеспечивать устойчивости потенциала, нужно работать в токе инертного газа, препятствующего поглощению атмосферной углекислоты. В качестве инертного газа нельзя употреблять однако водород, который искажает потенциал серебряного электрода в сильно щелочных растворах. Мы получили хорошие результаты пользуясь метаном.

Работая в этих условиях, при постоянной ионной силе равной 4,25 и при температуре 21°C , мы получили воспроизводимые потенциалы с тремя различными серебряными электродами, различия между отдельными измерениями не превышая 3—4 мв в растворах того же состава. Измеряя э.д.с. цепи



мы получили результаты, указанные в табл. 1. Значения э.д.с., данные в этой таблице, представляют собой среднее из 10—15 измерений, сделанных тремя различными серебрированными платиновыми электродами.

Табл. 1

Э.д.с. цепи (5) и активность ионов серебра

| концентрация компонентов в моль/л | | | э.д.с. в мв | $[\text{Ag}^+]$ |
|--------------------------------------|---------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| c_{Ag} | c_{CN} | c_{NaOH} | | |
| 10^{-6} | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | 0,5 | 205 | $7,0 \cdot 10^{-14}$ |
| | | 1,0 | 218 | $4,1 \cdot 10^{-14}$ |
| | | 2,0 | 227 | $2,8 \cdot 10^{-14}$ |
| | | 1,5 | 234 | $2,2 \cdot 10^{-14}$ |

При вычислении констант можно пренебречь образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, так как в условиях наших опытов его концентрация примерно в 10^5 — 10^6 раз меньше чем концентрация иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Таким образом, концентрация свободного лиганда $[\text{CN}^-]$ может быть вычислена уравнением

$$\beta_{20} [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2 + [\text{CN}^-] - (c_{\text{CN}} - c_{\text{Ag}} + [\text{Ag}^+]) = 0 \quad (6)$$

С помощью значений $[\text{CN}^-]$, найденных решением уравнения (6), получается β_{11} по выражению

$$\beta_{11} = \frac{C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] - \beta_{20} [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] [\text{CN}^-]} \quad (7)$$

При использовании этих уравнений появляются некоторые трудности. В уравнении (6) присутствует константа β_{20} , значение которой известно из литературных данных. Однако эти данные получены в разбавленных растворах, в некоторых случаях они представляют собой даже термодинамические константы. Мы работали в концентрированных растворах и коэффициенты активности ионов неизвестны в этих условиях. В наших опытах ионная сила была постоянной, что позволяет нам произвести все расчеты не с активностями, а с концентрациями. Однако в этом случае β_{20} в уравнениях (6) и (7) является кажущейся константой, которая неизвестна и должна быть определена из тех же самых опытных данных, представленных в табл. 1.

Для решения этого вопроса мы использовали графический метод, позволяющий совместное нахождение обеих констант β_{11} и β_{20} . В случае каждой концентрации NaOH мы решили уравнение (6) так, что мы дали различные значения постоянной β_{20} и считали, что концентрация $[\text{Ag}^+]$ равна значению, полученному из э. д. с. цепи (5) с помощью известного уравнения Нернста. Таким образом мы получили концентрацию свободного лиганда $[\text{CN}^-]$ в зависимости от β_{20} . Для каждого предполагаемого значения β_{20} мы вычислили потом β_{11} на основании выражения (7), считая, что $[\text{OH}^-]$ равна общей концентрации NaOH (это предположение вполне законно, имея в виду огромный избыток щелочи). Полученные таким образом значения β_{11} даны в табл. 2.

Табл. 2

Данные для построения кривых $\beta_{11} = f(\beta_{20})$

| β_{20} | $\beta_{11} \cdot 10^{-13}$ | | | |
|--------------|-----------------------------|------|------|------|
| | $[\text{OH}^-] = 0,5$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 |
| 10^{17} | 2,62 | 2,22 | 2,13 | 2,06 |
| 10^{18} | 2,59 | 2,21 | 2,12 | 2,06 |
| 10^{19} | 2,46 | 2,14 | 2,07 | 2,02 |
| 10^{20} | 1,99 | 1,84 | 1,84 | 1,82 |
| 10^{21} | 0,452 | 0,83 | 1,04 | 1,14 |

Пользуясь значениями, данными в табл. 2, можно построить кривые, выражающие зависимость константы β_{11} от значения константы β_{20} . Для каждой концентрации NaOH получается по одной кривой $\beta_{11} = f(\beta_{20})$. Пересечения этих кривых дают значения обеих констант, соответствующие нашим экспериментальным данным. Мы работали с 4 концентрациями NaOH и таким образом можно построить 4 кривые, которые дают в целом 6 точек пересечения. Координаты

этих точек даны в табл. 3. В первом столбце этой таблицы указаны и концентрации $[\text{OH}^-]$, для которых построены кривые $\beta_{11} = f(\beta_{20})$, пересечение которых даст значения констант, указанных в других столбцах таблицы.

Таб. 3

Найденные значения констант β_{11} и β_{20}

| $[\text{OH}^-]$ | $\beta_{11} \cdot 10^{-13}$ | $\beta_{20} \cdot 10^{-20}$ |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 и 1,0 | 1,58 | 2,0 |
| 0,5 и 1,5 | 1,68 | 1,8 |
| 0,5 и 2,0 | 1,64 | 1,9 |
| 1,0 и 1,5 | 1,84 | 1,0 |
| 1,0 и 2,0 | 1,74 | 1,3 |
| 1,5 и 2,0 | 1,60 | 2,3 |

Среднее из полученных значений — $\beta_{11} = 1,68 \cdot 10^{13}$ и средняя квадратичная ошибка отдельных измерений — $\pm 0,04 \cdot 10^{13}$. В случае кажущейся константы устойчивости двухцианидного комплекса мы получили среднее значение $\beta_{20} = 1,7 \cdot 10^{20}$, со средней квадратичной ошибкой $\pm 0,2 \cdot 10^{20}$.

Значение $\beta_{11} = (1,68 \pm 0,04) \cdot 10^{13}$ отлично совпадает со значением, полученным Кольхофом и Штоком ($1,66 \cdot 10^{13}$) на основании опытных данных совсем иной природы.

Кажущееся значение константы $\beta_{20} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{20}$ также в хорошем согласии с литературными данными.

Экспериментальная часть. Изучаемые растворы изготовились из реагентов ч.д.а. Образцы получились смешиванием рассчитанных количеств из следующих растворов.

Раствор цианида серебра с малым избытком цианида, содержащий 10^{-5} моль/л AgNO_3 и $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л KCN ; 5 м раствор NaOH и для обеспечения постоянной ионной силы $J = 4,25$ употреблялся 5 м раствор NaClO_4 .

Изготовление серебряных электродов. Платиновые электроды очистились концентрированной азотной кислотой, и потом электролитически, электролизируя разбавленный раствор азотной кислоты, используя очищаемые электроды в качестве анода.

После промывания дистиллированной водой, платиновые электроды покрывались серебром электролитическим путем. Электролиз производился в цианистом растворе (3,9 г. AgNO_3 и 4,2 г KCN в 100 г воды) при плотности тока 3 ма/см², в течение 20 минут. Серебрированные электроды были подвергнуты электролитическому хлорированию, в нормальном растворе соляной кислоты, при плотности тока 2 ма/см², в течение 10 мин. и потом восстановились, тоже электролитически, водородом в нормальном растворе серной кислоты в течение 30 мин, при плотности тока 3 ма/см². После тщательного промывания дистиллированной водой, коротко замкнутые электроды были вставлены в 0,1 н раствора AgNO_3 и через день употреблялись для измерений.

Во время измерений растворы постоянно перемешивались механической мешалкой и через раствор проводился медленный ток метана. Метан, взятый из газопровода, перед использованием очищался активным углем и промывался в щелочном растворе пирогаллола.

Все измерения производились при комнатной температуре: $21 \pm 0,5$ °C.

(Получено 30. IV. 1966)

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. M. Kolthoff, J. T. Stock, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2081 (1956).
2. J. Zsakó, E. Petri, *Rev. Roumaine Chim.* **10**, 571 (1965).

HIDROXO-CIANO COMPLEXUL DE ARGINT

(R e z u m a t)

Au fost aflate condițiile experimentale în care este posibilă determinarea constantei de stabilitate β_{11} a ionului complex $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})]^-$. S-a măsurat potențialul electrodului de argint, preparat după o metodă specială, în soluții care conțineau 10^{-6} m de AgNO_3 , $2,1 \cdot 10^{-6}$ m de KCN și diferite cantități de NaOH între 0,5 și 2,0 moli/l.

Forța ionică s-a menținut la valoarea constantă de $J = 4,25$ cu ajutorul perchloratului de sodiu. Determinările s-au făcut în atmosferă de metan. Din datele experimentale s-a calculat constanta de stabilitate a ionului $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})]^-$, obținându-se valoarea de $\beta_{11} = (1,68 \pm 0,04) \cdot 10^{13}$, precum și constanta aparentă de stabilitate a ionului $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ la forța ionică de $J = 4,25$, pentru care s-a obținut valoarea de $\beta_{20} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{20}$. S-a lucrat la temperatura de $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

L'HYDROXO-CYANO-COMPLEXE D'ARGENT

(R é s u m é)

Les auteurs ont précisé les conditions expérimentales dans lesquelles est possible la détermination de la constante de stabilité β_{11} de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})]^-$. On a mesuré le potentiel de l'électrode d'argent, préparé suivant une méthode spéciale, dans des solutions contenant 10^{-6} m de AgNO_3 , $2,1 \cdot 10^{-6}$ m de KCN et différentes quantités de NaOH entre 0,5 et 2,0 mols/l.

La force ionique s'est maintenue à la valeur constante de $J = 4,25$ à l'aide du perchlorate de sodium. On a effectué les déterminations dans une atmosphère de méthane. Les données expérimentales ont permis de calculer la constante de stabilité de l'ion $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})]^-$, la valeur obtenue étant de $\beta_{11} = (1,68 \pm 0,04) \cdot 10^{13}$, ainsi que la constante apparente de stabilité de l'ion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ pour la force ionique de $J = 4,25$, la valeur obtenue étant de $\beta_{20} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{20}$. On a travaillé à la température de $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

ANALIZA SOLUȚIILOR DE URANIL, PRIN METODA REFLEXIEI RADIĂȚIILOR β (I)

Analiza soluțiilor pure de azotat de uranil

de

GHEORGHE MARCU, FLORIN TOLEA și VIOREL SĂCELEAN

*Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință Republicană de Chimie,
Timișoara, 27–30 iunie 1966*

În prezent, pentru determinarea uraniului din soluție, se folosesc un mare număr de metode chimice și fizico-chimice, a căror precizie și rapiditate este mai mult sau mai puțin satisfăcătoare. Bazați pe rezultatele noastre anterioare [1–3], ne-am propus să studiem posibilitatea de extindere a metodei de analiză prin reflexia radițiilor β la soluțiile de uranil.

Principiul metodei. Metoda se bazează pe proporționalitatea ce există între intensitatea radiației β reflectate de soluție și numărul de ordine fictiv al acesteia, \bar{Z}_{sol} . Cu cât substanța dizolvată va avea un număr de ordine fictiv \bar{Z}_{AB} mai mare, cu atât intensitatea radiației β reflectate va fi mai mare și, deci, precizia metodei va fi mai bună. Din acest punct de vedere, azotatul de uranil corespunde foarte bine acestei cerințe, deoarece numărul lui de ordine fictiv $\bar{Z}_{UO_2(NO_3)_2} = 58,67$.

Modul de lucru. Pe baza acestor considerente, s-a studiat intensitatea radiațiilor β reflectate de către soluțiile de azotat de uranil pure de concentrație 0,5–175 g U/l. Modul de lucru a fost expus detaliat în lucrările anterioare [1–3]. Instalația folosită a fost compusă, de asemenea, dintr-o sursă de ^{204}Tl de ~ 15 mCi, iar ca detector de radiații s-a utilizat o baterie de 3 contori Geiger–Müller montați în paralel.

Discuția rezultatelor. Rezultatele experimentale, obținute pe soluțiile de uranil luate în lucru, sînt trecute în tabelul 1, din care se constată că reflexia radiațiilor β crește considerabil cu concentrația soluțiilor în azotat de uranil. Astfel, dacă valoarea vitezei de înregistrare dată de radiațiile β reflectate este de numai 132 puls/min., la soluțiile care conțin 0,5 gU/l, în condițiile experimentale date această valoare a vitezei de înregistrare ajunge la 12 231 puls/min. pentru soluțiile care conțin 175 gU/l.

Tabel 1

Intensitatea radiațiilor β reflectate de soluțiile de azotat de uraniu pure

| Nr. crt. | U, g/l. | U, % | $\bar{Z}_{sol.}$ | $\Lambda_{refl.}$ puls/min. |
|----------|---------|--------|------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,5 | 0,0498 | 7,240 | 132 |
| 2 | 1,0 | 0,0988 | 7,270 | 272 |
| 3 | 5,0 | 0,4870 | 7,470 | 615 |
| 4 | 10,0 | 0,9848 | 7,726 | 1.007 |
| 5 | 15,0 | 1,4570 | 7,986 | 1.500 |
| 6 | 20,0 | 1,9420 | 8,219 | 1.957 |
| 7 | 25,0 | 2,4060 | 8,458 | 2.608 |
| 8 | 50,0 | 4,6320 | 9,603 | 4,643 |
| 9 | 75,0 | 6,7508 | 10,693 | 6.589 |
| 10 | 100,0 | 8,7050 | 11,699 | 8.165 |
| 11 | 125,0 | 10,609 | 12,678 | 9.728 |
| 12 | 150,0 | 12,349 | 13,574 | 10.988 |
| 13 | 175,0 | 14,134 | 14,492 | 12.231 |

Cu alte cuvinte, pentru fiecare procent de uraniu, viteza de înregistrare crește cu ~ 850 puls/min. Această dependență dintre reflexia radiațiilor β și concentrația în uraniu, este liniară (fig. 1 a).

Pe baza acestor rezultate s-au construit curbele etalon $\Lambda_{refl.} = f(c)$ (fig. 1 a, b); $\bar{Z}_{sol.} = f(c \text{ g/l})$ (fig. 1 c); $\bar{Z}_{sol.} = f(c \text{ \%})$ (fig. 1 d) și $\Lambda_{refl.} = f(\bar{Z}_{sol.})$ (fig. 1 e), care apoi s-au utilizat la analiza unor soluții de azotat de uraniu de concentrație necunoscută. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 2, din care se vede că determinarea uraniului din soluțiile de azotat de uraniu se poate efectua cu o eroare maximă de $\pm 0,5\%$, durata unei analize fiind de 1–2 minute.

Tabel 2

Analiza unor soluții de azotat de uraniu de concentrație necunoscută, prin metoda reflexiei radiațiilor β

| Nr. crt. | C_r , g/l,U | $\Lambda_{refl.}$ puls/min. | $\bar{Z}_{sol.}$ | $C_{det.}$ g/l,U | Eroare, % |
|----------|---------------|-----------------------------|------------------|------------------|-----------|
| 1 | 6,174 | 711 | 7,55 | 6,20 | +0,42 |
| 2 | 14,112 | 1.379 | 7,90 | 14,10 | -0,08 |
| 3 | 31,752 | 4.097 | 8,75 | 31,90 | +0,46 |

Concluzii. 1. Între concentrația soluțiilor de azotat de uraniu pure și intensitatea radiațiilor β -reflectate, există o dependență liniară în domeniul de concentrație 0,5–75 gU/l, după care se observă o ușoară abatere dela liniaritate, pînă la 175 gU/l.

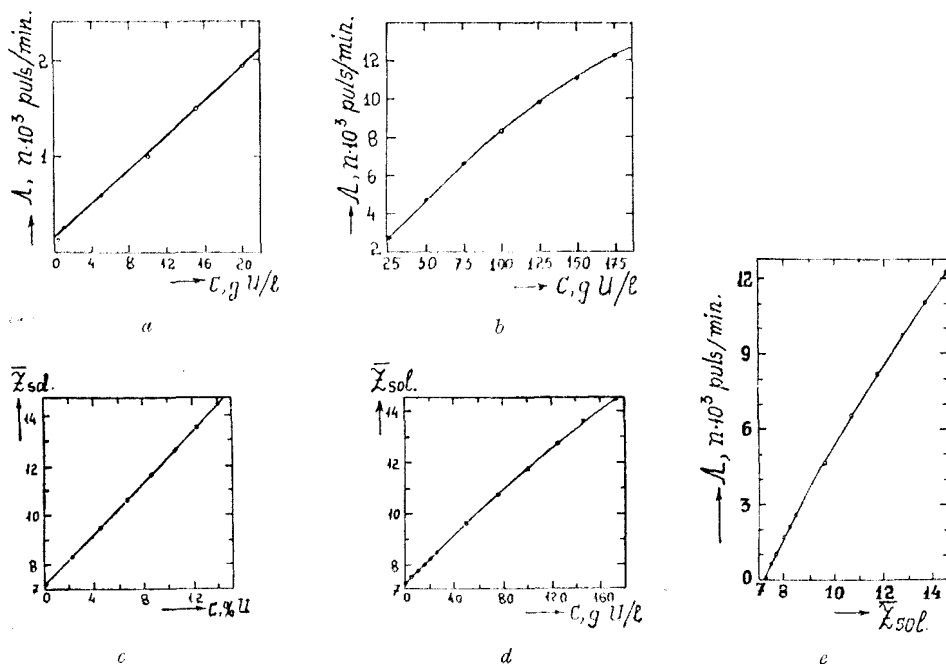


Fig. 1. Curbele etalon pentru soluțiile de azotat de uranil.

- 1 a, b. Variația mărimii $A_{refl.}$, în funcție de C , g/l U.
- 1 c. Variația mărimii $Z_{sol.}$, în funcție de C , g/l U.
- 1 d. Variația mărimii $Z_{sol.}$, în funcție de C , % U.
- 1 e. Variația mărimii $A_{refl.}$, în funcție de $Z_{sol.}$.

Viteza de înregistrare a radiației β -reflectate crește de la 132 puls/min., pentru soluțiile de 0,5 gU/l în condițiile experimentale date, la 12 231 puls/min., pentru soluțiile de 175 gU/l.

2. Pe baza curbelor etalon $A_{refl.} = f(C, gU/l)$, sau $A_{refl.} = f(Z_{sol.})$ și $Z_{sol.} = f(C, gU/l)$ s-a elaborat o metodă rapidă, care permite determinarea conținutului în uraniu din soluțiile de azotat de uranil, cu o eroare maximă de $\pm 0,5\%$.

Durata unei analize este de 1–2 minute.

(Intrat în redacție la 18 iunie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. G. h. Marcu, G. h. Murgu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **7**, 7 (1963).
2. G. h. Marcu, F. Tolea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11**, 7 (1966).
3. G. h. Marcu, L. Ciora, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11**, 125 (1966).

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ УРАНИЛА МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ β -ИЗЛУЧЕНИЙ (I)*Анализ чистых растворов нитрата уранила*

(Резюме)

Авторы установили, что между концентрацией чистых растворов нитрата уранила и интенсивностью отраженного β -излучения существует линейная зависимость в области концентрации 0,5—75 г U/л, а дальше, до концентрации 175 г U/л отмечается незначительное отклонение от линейности.

На основе эталонных кривых $\Lambda_{\text{отр.}} = f(c, \text{гU/л})$ и $\Lambda_{\text{отр.}} = f(Z_{\text{раст.}})$ и $Z_{\text{раст.}} = f(c, \text{U/л})$ разработан скоростной метод, позволяющий определить содержание урана в растворах нитрата уранила, с максимальной ошибкой $\pm 0,5\%$, причем длительность анализа была от 1 до 2 минут.

ANALYSIS OF URANYL SOLUTIONS USING AS METHOD
THE BACKSCATTERED β -RADIATIONS*Analysis of Pure Uranyl Nitrate Solutions*

(Summary)

It has been stated that between the concentration of pure uranyl nitrate solutions and the backscattered β -radiation, it exists a linear dependence in the domain of concentration 0,5—75 gU/l, after which we observe a slight deviation from linearity up to 175 gU/l conc.

On the basis of the plots $\Lambda_{\text{refl.}} = f(c, \text{gU/l})$ or $\Lambda_{\text{refl.}} = f(\bar{Z}_{\text{sol}})$ and $Z_{\text{sol}} = f(c, \text{gU/l})$ a rapid method was elaborated. This permits the determination of the uranium content in solutions of uranyl nitrate with a maximum error of $\pm 0,5\%$, the duration of an analysis being 1—2 minutes.

ADALÉKOK A POLITIONÁTOK KÉMIAJÁHOZ (IV)*

Monoacido-pentamin-kobalt (III)-politionátok

SOOS ILOXA, SOMAY MAGDA és VÁRHELYI CSABA

Előbbi dolgozatainkban [1–3] vázoltuk a politionátok preparatív komplexkémiai felhasználásánál felmerülő problémákat és 45 új diacido-tetramin típusú vegyület szintéziséről, kémiai jellemzéséről, valamint termogravimetriás vizsgálatáról számoltunk be.

Ami a $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ savaknak, illetve ezek alkáli sóinak monoacido-pentamin típusú kationokkal való reakcióit illeti, kevés irodalmi adat ismeretes. S. M. Jørgensen néhány acido-pentamin-Co(III)-dítionát előállításáról tesz említést munkáiban:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$, [4] $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{S}_2\text{O}_6$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]

Később A. Werner a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] a transz- $[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)\text{NO}_2]\text{S}_2\text{O}_6$ [7], T. S. Price és A. Brazier a cisz- $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{NCS}]\text{S}_2\text{O}_6$ [8], H. Meisenheimer és H. Kiderlen pedig néhány $[\text{Coen}_2\text{Cl Amin}]\text{S}_2\text{O}_6$ típusú vegyület előállításáról számol be (amin = etilamin, allilamin, m-toluidin) [9].

A magasabb politionátok monoacido-pentamin-Co(III) sóira vonatkozólag nem találunk utalásokat.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{S}_x\text{O}_6$, ahol $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_3$ származékok előállítása nehézségekbe ütközik amiatt, hogy a kiinduló anyagként felhasználható $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]\text{Y}_2$ vegyületek oldékonysága általában sokkal kisebb, mint a kérdéses politionátoké. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{S}_x\text{O}_6$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{S}_x\text{O}_6$ származékok ellenben könnyen keletkezhetnek $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ -ből és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{Cl}_2$ -ből nagy fölöslegű alkáli politionát hatására.

A monoacido-pentamin-Co(III) komplexsók széles osztályát képezik az etiléndiamin tartalmú vegyeskomplexsók, melyek igen változatos formákban keletkeznek praezo- vagy violeo-só és különböző alifás, és aromás heterociklikus aminok kölcsönhatása során vizes vagy vizes-alkoholos közegben, gyengén lúgos pH mellett. E $[\text{Coen}_2\text{Cl Amin}]^{++}$ típusú kétvegyértékű komplexkationok egyszerű anionokkal Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_3^{--} , SO_4^{--} képezett sói vízben jól oldódnak, s így cserebomlásos folya-

* III. Soos Iloxa, Somay Magda, Várhelyi Csaba, Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I, 10 fasc. 2, 149 (1964).

matok során tiszta állapotban elég nehezen nyerhetők. Nagy térfogatú anionokkal $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{-3}$ képezett sóik ellenben jól kristályosodó, nehezen oldódó termékek.

E sók oldékonyságát bizonyos mértékben a belső koordinációs szférában kötött aminmolekulák természete is befolyásolja. Nagyon jól oldódnak az alifás aminok sói, az aromás és heterociklikus aminok analóg származékainak oldékonysága viszont jóval kisebb.

E dolgozatban egy sor cserebonlításos folyamatot végeztünk a $[\text{Coen}_2 \text{Amin Cl}] \text{Cl}_2$ típusú komplexsók tömény vizes oldatával, valamint szilárd $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ vagy $\text{K}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -tal vagy ezek tömény oldataival.

A megfelelő politionátok általában hosszabb-rövidebb állás után váltak ki a kérdéses elegyekből jól fejlett kristályok alakjában. Nagyon kis mértékben oldódó politionátot nem sikerült előállítanunk. Oldékonyságuk az $\text{S}_3\text{O}_6^{-2}$ — $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$ — $\text{S}_5\text{O}_6^{-2}$ sorban a kénatomok számának növekedésével általában csökkent, bár általános szabályszerűséget a kísérleti adatokból nem tudtunk levonni.

Egyes esetekben a magasabb politionátok túltelített oldatokat képeztek, s 1–2 napi állás után sem sikerült azokat leválasztanunk. $[\text{Coen}_2\text{Cl Amin}] \text{S}_x\text{O}_6$ típusú politionátokat alifás aminokkal, amilyen például a metilamin, etilamin, propilamin, amilamin, nem sikerült előállítanunk e sók nagyfokú oldékonysága miatt.

A diacido-tetramin-Co(III) politionátokkal összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a $[\text{Coen}_2\text{Cl Amin}] \text{S}_x\text{O}_6$ származékok oldékonysága többnyire jóval nagyobb, mint a $[\text{Coen}_2\text{X}_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$, illetve $[\text{Coen}_2\text{XY}]_2\text{S}_x\text{O}_6$ -származékoké.

E szintézisek során csak senleges sókat nyertünk.

$[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{X}] (\text{HS}_x\text{O}_6)_2$ típusú savanyú politionátok nem képződtek.

E dolgozatban 20 új politionát szintéziséről, kémiai jellemzéséről, valamint termogravimetriás analíziséről számolunk be. A termogravimetriás analíziseknél a kemence fűtési sebessége $10^\circ/\text{perc}$ volt.

Kísérleti rész.

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{S}_2\text{O}_6$ (350,2)

5 mMól $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{Cl}_2$ -ot oldunk 10 ml vízben majd 2,2 g (7,5 mMól) BaS_2O_6 10 ml vízben való oldatával elegyítjük. Rövid állás után sárga, esülogó, legyező alakú kristályok válnak ki. Leszűrjük, háromszor 10–10 ml desztillált vízzel mossuk és levegőn szárítjuk. Hozam: 0,24 g [13,7%]

Analízis: számított NH_3 24,32 S 18,31
talált NH_3 24,03 S 18,82

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{S}_3\text{O}_6$ (382,3)

5 mMól $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{Cl}_2$ 10 ml vízben való oldatához hozzáadunk 2 g szilárd $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ot. Csakhamar szabálytalan rostos lécekből álló, sárga kristályos termék válik ki.

Hozam: 0,5 g (26,2%)

Analízis: számított NH_3 22,27 S 25,16
talált NH_3 22,02 S 24,51

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{S}_4\text{O}_6$ (414,3)

5 mMól $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2] \text{Cl}_2$ 10 ml vizes oldatából nyerjük 2 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ hatására; utóbbit szintén 10 ml vízben oldjuk.

Szűrjük, egy kevés vízzel mossuk, levegőn szárítjuk. Mikroszkóp alatt szabálytalan töredeztet lapocskák.

Hozam: 0,5 g (24,2%)

Analízis: számított Co 14,23 S 30,95
talált Co 14,26 S 30,73

4. $[\text{Coen}_2\text{ClNH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (391,8)

2,2 g BaS_2O_6 -ot (7,5 mMól) feloldunk 5 ml vízben, majd 5 ml $[\text{Coen}_2\text{ClNH}_3]\text{Cl}_2$ 5 mMól vizes oldatával elegyítjük. Néhány perc múlva lilás-piros kristályos termék keletkezik. Szépen fejlett, rombusz alakú hasábok.

Hozam: 0,36 g (18,4%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{ClNH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra
számított Co 15,04 S 16,37
talált Co 15,14 S 16,70

5. *cisz-* $[\text{Coen}_2\text{ClNH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (487,8)

5 mMól *cisz-* $[\text{Coen}_2\text{ClNH}_3]\text{Cl}_2$ 10 ml vizes oldatából nyerjük fölös $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ hatására (7,5 mMól/10 ml). Lilás-piros, zömök, összeálló szabálytalan prizmak halmaz. 15–20 percnél állás után leszűrjük, mossuk, levegőn szárítjuk.

Hozam: 0,46 g (18,9%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{ClNH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra számított Co 12,08 S 32,85
talált Co 12,20 S 32,74

6. *cisz-* $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{NH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (402,3)

Feloldunk 2,2 g BaS_2O_6 -ot (7,5 mMól) 5 ml vízben, majd 1,7 g (5 mMól) *cisz-* $[\text{Coen}_2\text{NO}_2\text{NH}_3](\text{ClO}_4)_2$ 5 ml vizes oldatához öntjük. Halvány sárga, szabálytalan lapocskákból álló kristályos termék válik ki. Szűrés, mosás után levegőn szárítjuk.

Hozam: 0,61 g (30,3%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{NH}_3]_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ra számított Co 14,65 S 15,94
talált Co 14,73 S 15,70

7. $[\text{Coen}_2\text{anilin Cl}]_2\text{S}_4\text{O}_6$ (531,9)

10 ml $[\text{Coen}_2\text{anilin Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMól) vizes oldatából választjuk le 10 ml, (7,5 mMól) $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -ot tartalmazó oldattal. Kékes-lila kristályos termék.

Hozam: 0,46 g (17,3%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\text{Cl}]_2\text{S}_4\text{O}_6$ -ra számított Co 11,09 S 24,11
talált Co 11,54 S 23,55

Az 1. számú termogram azt mutatja, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 140°C-ig állandó, majd fokozatosan bomlik. 900°C-on a termolízis végterméke Co_3O_4

8. $[\text{Coen}_2\text{anilin Cl}]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (517,9)

15 ml $[\text{Coen}_2\text{anilin Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMól) vizes oldatához hozzáadunk 2 g szilárd $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ot (7,5 mMól) Azonnal lilás sötétpiros, rövid prizmakból álló bőséges csapadék keletkezik. Leszűrjük, vízzel mossuk, majd levegőn szárítjuk.

Hozam: 1,8 g (69,5%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)\text{Cl}]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ra
számított Co 11,38 S 18,57 H_2O 3,48
talált Co 11,12 S 19,00 H_2O 3,60

A 2. számú termogramból látható, hogy az anyag 1 molekula kristályvizet tartalmaz. 310°C fölött nagy mértékben bomlik.

9. $[\text{Coen}_2\text{p-toluidin Cl}]_2\text{S}_3\text{O}_6$ (481,9)

10 ml $[\text{Coen}_2\text{p-toluidin Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMól) oldathoz 2,2 g BaS_2O_6 (7,5 mMól) 10 ml vizes oldatát adagoljuk. A csakhamar kiváló sötétbarna kristályos terméket leszűrjük, vízzel mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 0,25 g (10,4%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$ -ra számított Co 12,23
talált Co 12,08

10. $[\text{Co en}_2 p\text{-toluidin Cl}]\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (531,9)

2 g $[\text{Co en}_2 p\text{-toluidin Cl}]\text{Cl}_2$ -ot (5 mMól) feloldunk 20 ml vízben, majd 2 g szilárd $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ot (7,5 mMól) adunk hozzá. Csakhamar lilásbordó aprókristályos termék válik ki.

Hozam: 0,8 g (30,1%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]\text{Cl S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ra számított Co 11,08 S 18,08 H_2O 3,50
talált Co 11,15 S 18,48 H_2O 3,44

A 3. számú termogrammból látható, hogy az anyag 1 molekula kristályvizet tartalmaz. 300 és 370°C valamint 460 és 550°C között nagyobb fokú bomlás észlelhető.

11. $[\text{Co en}_2 p\text{-toluidin Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ (546,0)

10 ml 5 mMól töménységű $[\text{Co en}_2 p\text{-toluidin Cl}]\text{Cl}_2$ oldathoz 2,02 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 10 ml vízben való oldatát adagoljuk. Néhány perc múlva lilás-rózsaszínű hasábokból álló kristályos termék válik ki.

Hozam: 0,53 g (19,4%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ -ra számított Co 10,80 S 23,49
talált Co 10,67 S 23,56

12. $[\text{Co en}_2 \gamma\text{-pikolin Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ (532,9)

2,02 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -ot (7,5 mMól) feloldunk 10 ml vízben és 1,89 $[\text{Co en}_2 \gamma\text{-pikolin Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMól) 10 ml-nyi vizes oldatához öntjük. Azonnal selymes fényű, lilásrózsaszín kristályos csapadék válik ki. Mikroszkóp alatt töredezett lapocskák észlelhetők.

Hozam: 0,55 g (20,7%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3\text{Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ -ra számított Co 11,06 S 24,06
talált Co 11,17 S 23,92

A 4. számú termogrammból látható, hogy az anyag fokozatosan bomlik, erősebb bomlás 340°-ig, valamint 480–540°C között figyelhető meg.

13. $[\text{Co en}_2 \gamma\text{-pikolin Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ (597,1)

1,89 g (5 mMól) $[\text{Co en}_2 \gamma\text{-pikolin Cl}]\text{Cl}_2$ -ot 10 ml vízben oldjuk és 2,7 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ 10 ml oldatával kezeljük. Néhány perc múlva leszűrjük a világos rózsaszín kristályos terméket. Romboéderecs lapocskák.

Hozam: 0,73 g (24,5%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3\text{Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ -ra számított Co 9,87 S 26,84
talált Co 10,08 S 26,63

14. $[\text{Co en}_2 \beta\text{-pikolin Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ (532,9)

10 ml $[\text{Co en}_2 \beta\text{-pikolin Cl}]\text{Cl}_2$ (5 mMól) oldathoz hozzáadunk 2,02 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -ot feloldva 10 ml vízben. A keletkező zömök, bordó színű kristályokat leszűrjük, mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam: 0,77 g (28,9%)

Analízis:

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3\text{Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ -ra számított Co 11,06 S 24,06
talált Co 11,03 S 23,99

A 12. és 14. vegyületek helyzeti izomérek a β - és γ -pikolin ligandumokra nézve.

15. $[\text{Co en}_2 \text{mono-benzilamin Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$ (481,7)

10 ml (5 mMól-os) $[\text{Co en}_2 \text{monobenzilamin Cl}]\text{Cl}_2$ oldatból és 2,2 g BaS_2O_6 10 ml vízben való oldatából az előbbieken ismertetett módon nyerjük. Töredezett, igen apró lapocskából álló rózsaszínű kristályos termék.

Hozam : 1,08 g (44,8%)

Analízis :

| | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$ -ra | számított | Co 12,23 | S 13,31 |
| | talált | Co 12,27 | S 12,92 |

A 6. számú termogramból kitűnik, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 220°C-ig állandó. Fokozatosan alakul át a végtermékké (Co_3O_4).

16. $[\text{Co en}_2 \text{ monobenzilamin Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ (513,9)

15 ml (0,33 mólos) $[\text{Co en}_2 \text{ mono-benzilamin Cl}]\text{Cl}_2$ oldathoz 2 g szilárd $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ot adagolunk. Azonnal leváló lilás-rózsaszínű csapadék keletkezik. Leszűrjük, mossuk és levegőn szárítjuk.

Hozam : 1,3 g (50,6%)

Analízis :

| | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ -ra | számított | Co 11,73 | S 18,72 |
| | talált | Co 11,60 | S 18,50 |

A 7. számú termogramból megállapítható, hogy nem tartalmaz kristályvizet. 310°C-tól mélyrehatóbb bomlás figyelhető meg.

17. $[\text{Co en}_2 \text{ monobenzilamin Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ (545,9)

A sorozat tetrationátját szintén 10 ml (6 mMól) $[\text{Co en}_2 \text{ monobenzilamin Cl}]\text{Cl}_2$ vizes oldatából választjuk le, 7,5 mMól tömény $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ vizes oldatával.

Szépen fejlett lilás rózsaszín hasábok keletkeznek.

Hozam : 0,83 g (30,4%)

Analízis :

| | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ -ra | számított | Co 10,80 | S 23,49 |
| | talált | Co 10,90 | S 23,71 |

A 8. számú termogramból látható, hogy az anyag fokozatosan bomlik 160 és 300° között.

18. $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$ (473,7)

5 ml (1,3 mMól) töménységű $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{Cl}_2$ vizes oldatából választjuk le 5 ml (3 mMól) BaS_2O_6 -ot tartalmazó vizes oldatával. Kristályos ciklámén-rózsaszínű termék.

Hozam : 0,2 g (8,5%)

Analízis :

| | | |
|---|-----------|----------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$ -ra | számított | Co 12,44 |
| | talált | Co 12,66 |

A 9. számú termogramból kitűnik, hogy az anyag kristályvizet nem tartalmaz. 210°-ig állandó. A bomlás 580°-ig tart. A végtermék 900°-on Co_3O_4 .

19. $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ (505,7)

A szintézishez 5 ml (1,3 mMól) $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{Cl}_2$ -ot 5 ml vizes oldatban és 2,02 g szilárd $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -ot használunk. Ciklámén-rózsaszínű termék.

Hozam : 0,2 g (8,0%)

Analízis :

| | | |
|---|-----------|----------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_3\text{O}_6$ -ra | számított | Co 11,65 |
| | talált | Co 11,57 |

A 10. számú termogramból látható, hogy az anyag 140°-ig állandó, tehát nem tartalmaz kristályvizet. Nagyobb mérvű bomlás 330°-ig zajlik le.

20. $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ (537,9)

A cserebomlásos folyamathoz 1,3 mMól $[\text{Co en}_2 \text{ ciklohexilamin Cl}]\text{Cl}_2$ és 3 mMól $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -ot használunk.

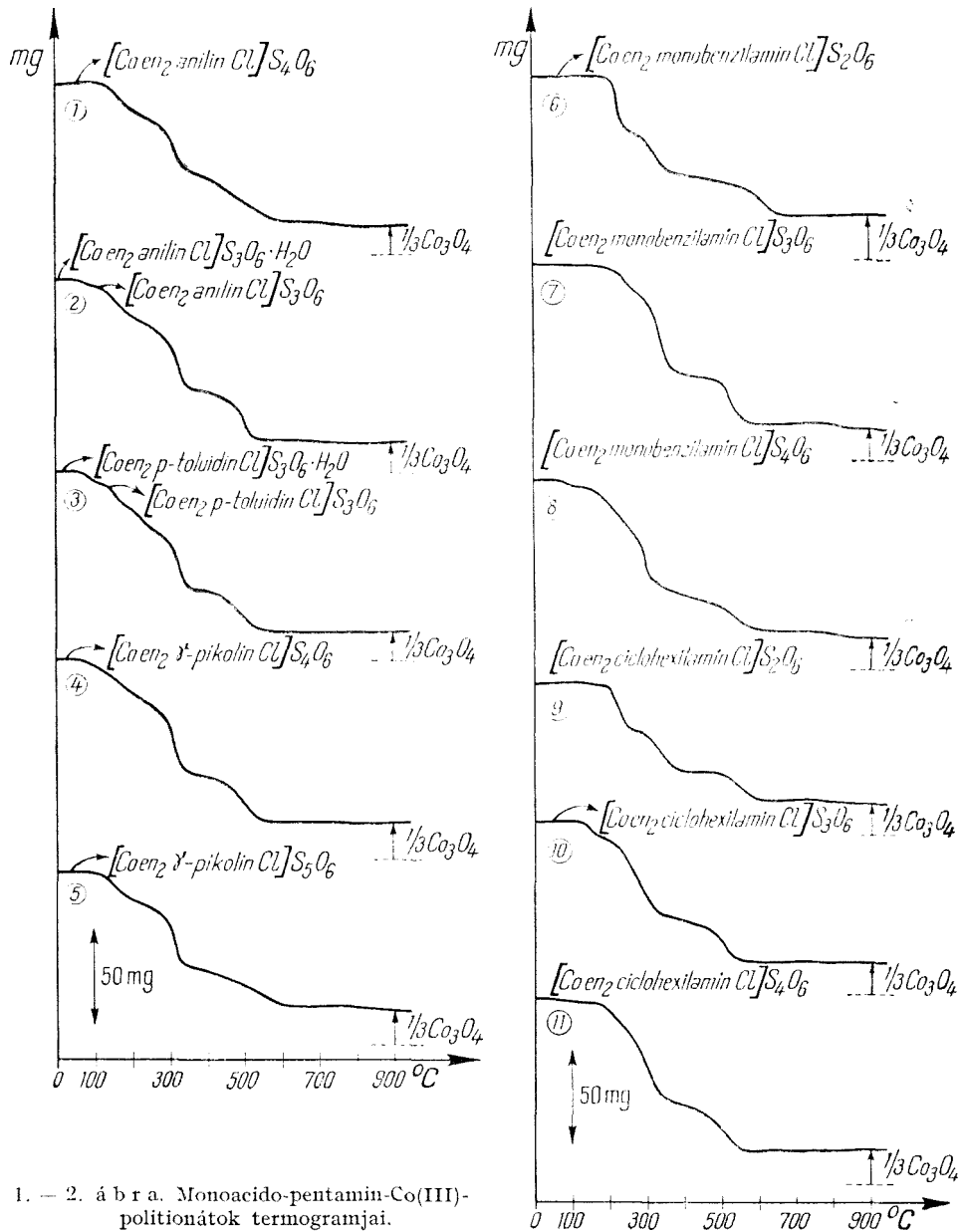
Hozam : 0,2 g (7,4%)

Analízis :

| | | |
|---|-----------|----------|
| $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NH}_2\text{Cl}]\text{S}_4\text{O}_6$ -ra | számított | Co 10,96 |
| | talált | Co 11,01 |

A 11. számú termogram alapján megállapítható, hogy az anyag nem tartalmaz kristályvizet. 180°-ig állandó. A bomlás 540°-ig befejeződik.

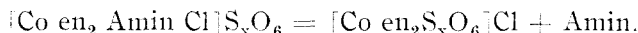
A vegyületek termogramjai azt mutatják, hogy a monoacidopentamin-Co(III)-politionátok termikus stabilitását részben az S_xO_6 -ionok, másrészt a $[Co en_2 Amin Cl]^{++}$ kationok természete szabja meg. A megvizsgált vegyületek közül legalacsonyabb hőmérsékleten $120-150^\circ$ a γ -pikolin, valamint az anilin és a p-toluidin származékok bomlanak.



1. — 2. ábra. Monoacido-pentamin-Co(III)-politionátok termogramjai.

A ciklohexilamin és a benzilamin származékok bomlásponjtja nagyobb (180–210°C). Legállandóbbak a ditionátok. A tri-, tetra- és pentationátok bomlási hőmérséklete alacsonyabb a kénatomok lehasadása következtében. Pontosabb összefüggést a kénatomok száma és a termikus stabilitás között azonban nem sikerült találnunk.

Feltételeztük, hogy a termikus bomlás során közttermékként esetleg $[\text{Co en}_2 \text{S}_x \text{O}_6] \text{Cl}$ típusú vegyületek is keletkezhetnek a következő reakcióegyenlet szerint.



A termogramokon azonban nem találtunk olyan jól meghatározott töréspontokat, melyek ennek az átalakulásnak felelnének meg.

A nitro-pentamin-komplexek a $[\text{Co en}_2 \text{Cl Amin}] \text{S}_x \text{O}_6$ típusú vegyületektől eltérően 180–200°C hőmérsékleten robbanásszerű hevességgel bomlanak el.

(Beérkezett 1966. május 12-én)

I R O D A L O M

1. I. Soos, Cs. Várhelyi és M. Somay, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **8**, fasc. 2, 51 (1963).
2. I. Soos, M. Somay és Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **9**, fasc. 2, 45 (1964).
3. I. Soos, M. Somay és Cs. Várhelyi, Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I, **10**, fasc. 2, 149 (1964).
4. S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. (2), **18**, 209 (1878).
5. S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. (2), **23**, 227 (1880).
6. A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4098 (1907).
7. A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **386**, 20 (1912).
8. T. S. Price és Brazier, J. Chem. Soc. **107**, 1715 (1915).
9. G. Meisenheimer és H. Kiderlen, Liebigs Ann. Chem. **438**, 240 (1924).

CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR (IV)

Politionații monoacido-pentamin-cobaltici

(R e z u m a t)

În lucrarea de față autorii se ocupă cu problemele obținerii politionaților din clasa complexilor monoacido-pentamin-cobaltici.

În urma unei serii de reacții de dublu schimb între politionații metalelor alcaline și între sărurile complexe de tipul mono-acido-pentamin-cobaltice: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{X}] \text{X}_2$ și $[\text{Co}(\text{en}_2 \text{Cl}(\text{Amin})) \text{Cl}]_2$ (unde „Amin” = NH_3 , anilină, p-toluidină și picolină, benzilamină și ciclohexilamină) s-au izolat 20 de politionați noi cobalt (III)-aminici. S-au obținut numai săruri normale $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Y}] \text{S}_x \text{O}_6$, respectiv $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl Amin}] \text{S}_x \text{O}_6$.

Politionații de tipul $[\text{Co}(\text{en}_2 \text{Cl Amin})] \text{S}_x \text{O}_6$ cu amine alifatice (ca metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, n-amilamina) nu s-au putut obține din cauza solubilității lor foarte mari în apă.

S-au efectuat și studii termogravimetrice asupra acestor combinații stabilind temperaturile lor de descompunere.

S-a constatat că politionații sînt stabili pînă la 180—220°C în funcție de natura cationului complex. Descompunerea lor termică are loc continuu între 200—400°C. Nu s-a putut pune în evidență formarea unor produși intermediari de descompunere.

Produsul final al pirolizei la 900—920°C, în fiecare caz, este Co_3O_4 care se formează într-un raport stoichiometric cu excepția derivaților nitro-pentaminici.

К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (IV)

Моно-ацидо-пентамин-кобальтовые политионаты

(Резюме)

Авторы занимаются вопросами получения политионатов из класса моно-ацидо-пентамин-кобальтовых комплексов.

После ряда реакций двойного обмена между политионатами щелочных металлов и комплексными солями типа моноацидо-пентаминкобальтовых: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ и $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Amin})]\text{Cl}_2$, (где „Амин” = NH_3 , анилин, толуидин и пиколин, бензиламин и циклогексиламин) были изолированы 20 новых кобальт-(III) аминовых политионатов. Получены лишь нормальные соли; кислотных солей типа $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{X}](\text{HS}_x\text{O}_6)_2$ не образовалось.

Помимо синтеза и химического анализа проводились и термогравиметрические исследования этих соединений и были установлены их температуры разложения.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF POLYTHIONATES (IV)

The Monoacido-pentamine-cobaltic Polythionates

(Summary)

The authors deal with the problems of obtaining the polythionates from the class of monoacido-pentamine-cobaltic complexes.

Accomplishing a series of double change reactions between the polythionates of the alkali metals and the complex salts $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X})\text{X}_2$ and $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Amine})]\text{Cl}_2$ of monoacido-pentamine-cobaltic type (where “Amine” = NH_3 , aniline, toluidine, picoline, benzylamine and cyclohexylamine) there were isolated 20 new cobalt (III) amine polythionates. Only normal salts were obtained, the acid salts of $(\text{Co}(\text{Amine})_5\text{X})(\text{HS}_x\text{O}_6)_2$ type, were not formed.

Besides the synthesis and chemical analysis there were also performed thermogravimetric investigations upon these combinations establishing their decomposition temperatures.

CONEXIUNEA ECHILIBRELOR REACȚIILOR DE ADIȚIE
ÎNȚRE REACTANȚI PARTICIPANȚI LA ALTE ECHILIBRE.
APLICAȚII ÎN CHIMIA ANALITICĂ

de

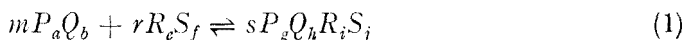
IOAN AL. CHIȘAN

În notele anterioare s-au discutat două cazuri generale ale reacțiilor de adiție (scindare) și s-au dat formulele generale ale tipurilor de reacții discutate, aplicînd aceste formule la cîteva cazuri care apar în chimia analitică a complexonațiilor [1, 2].

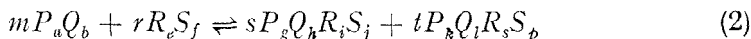
Un alt caz care apare frecvent în practica analitică, care este tot un caz general, este acela al reacțiilor de adiție între reactanți participanți la alte echilibre (preechilibre). Ca și în cazurile discutate, în funcție de structura reacției (numărul reactanților și al produșilor de reacție), se pot considera următoarele tipuri principale, fundamentale, ale reacțiilor de adiție din această categorie:

A. Reacții de adiție între doi reactanți participanți la alte echilibre.

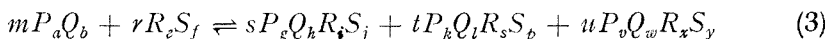
1. *Reacții în care rezultă un singur produs de reacție* [3]:



2. *Reacții cu doi produși de reacție:*

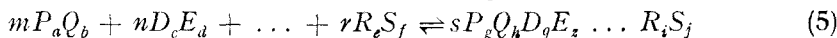
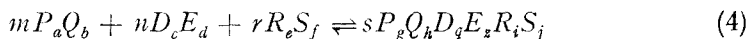


3. *Reacții cu trei sau mai mulți produși de reacție:*

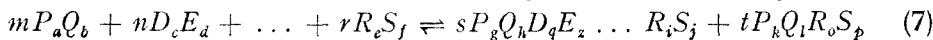
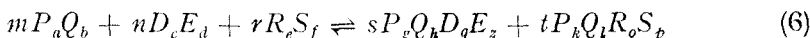


B. Reacții de adiție între trei sau mai mulți reactanți participanți la alte echilibre.

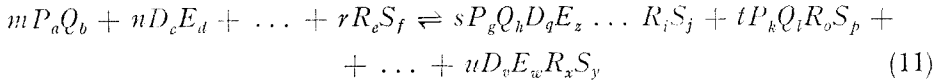
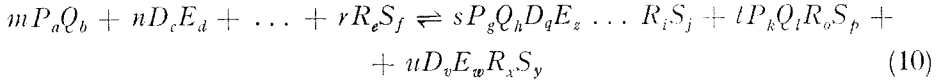
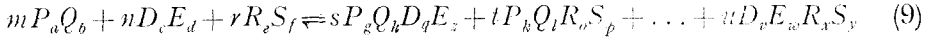
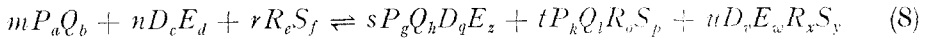
1. *Reacții cu un singur produs de reacție:*



2. *Reacții cu doi produși de reacție:*



3. Reacții cu mai mulți produși de reacție:



Se poate demonstra că expresiile generale ale constantelor globale (clasice) de echilibru ale reacțiilor (1)–(11) (notate K_1, K_2, \dots, K_{11}) sînt:

$$K_1 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s R_i^s S_j^s}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s R_i^s S_j^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (13)$$

$$K_3 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s R_i^s S_j^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t} \cdot K_{D_v^u E_w^u R_x^u S_y^u}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (14)$$

$$K_4 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s R_i^s S_j^s}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (15)$$

$$K_5 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s \dots R_i^s S_j^s}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \dots \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (16)$$

$$K_6 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (17)$$

$$K_7 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s \dots R_i^s S_j^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \dots \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (18)$$

$$K_8 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t} \cdot K_{D_v^u E_w^u R_x^u S_y^u}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (19)$$

$$K_9 = \frac{K_{P_g^s Q_h^s D_q^s E_z^s} \cdot K_{P_k^t Q_l^t R_o^t S_p^t} \dots \cdot K_{D_v^u E_w^u R_x^u S_y^u}}{K_{P_a^m Q_b^m} \cdot K_{D_c^m E_d^m} \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (20)$$

$$K_{10} = \frac{K_{P_s^s O_h^s D_q^s E_z^s \dots R_l^s S_j^s} \cdot K_{P_r^t O_l^t R_o^t S_p^t} \cdot K_{D_i^u E_w^u R_x^u S_y^u}}{K_{P_a^m O_b^m} \cdot K_{D_c^n E_d^n} \cdot \dots \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (21)$$

$$K_{11} = \frac{K_{P_s^s O_h^s D_q^s E_z^s \dots R_l^s S_j^s} \cdot K_{P_r^t O_l^t R_o^t S_p^t} \cdot \dots \cdot K_{D_i^u E_w^u R_x^u S_y^u}}{K_{P_a^m O_b^m} \cdot K_{D_c^n E_d^n} \cdot \dots \cdot K_{R_e^r S_f^r}} \quad (22)$$

În membrul drept al egalităților (12)–(22) se află constantele globale (clasice) de formare ale substanțelor participante la reacții (considerînd formarea lor din componenții individuali), deci produșii de stabilitate ai reactanților și substanțelor rezultate din reacții, formulele fiind deduse după procedeul folosit anterior [1, 3].

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

$$\beta = \frac{\text{număr de moli de reactant } P_a Q_b \text{ transformat în reacție}}{\text{număr total de moli de reactant } P_a Q_b \text{ existent inițial}} \quad (23)$$

așa cum s-a procedat și anterior [3]. Înlocuind apoi concentrațiile partenerilor reacțiilor, exprimate în funcție de c_0 și β , în egalitățile ce se obțin prin scrierea legii acțiunii maselor în mod obișnuit, adică prin exprimarea constantelor de echilibru în funcție de concentrațiile de echilibru ale partenerilor reacțiilor, rezultă:

$$K_1 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-r} \cdot \beta^s}{m^s - r \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+r}} \quad (24)$$

$$K_2 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^s + t - r \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+r}} \quad (25)$$

$$K_3 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^s + t + u - r \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+r}} \quad (26)$$

$$K_4 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-r} \cdot \beta^s}{m^s - n - r \cdot n^n \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+n+r}} \quad (27)$$

$$K_5 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-\dots-r} \cdot \beta^s}{m^s - n - \dots - r \cdot n^n \cdot \dots \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (28)$$

$$K_6 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^s + t - n - r \cdot n^n \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+n+r}} \quad (29)$$

$$K_7 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t}}{m^s + t - n - \dots - r \cdot n^n \cdot \dots \cdot r \cdot (1 - \beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (30)$$

$$K_8 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (31)$$

$$K_9 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-r} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n-r} \cdot n^n \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+r}} \quad (32)$$

$$K_{10} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (33)$$

$$K_{11} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n-\dots-r} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n-\dots-r} \cdot n^n \cdot \dots \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{m+n+\dots+r}} \quad (34)$$

Se poate observa și în acest caz că expresia constantei de echilibru — exprimată în funcție de c_0 și β — are aceeași formă pentru reacțiile de același tip structural (numărul reactanților și produșilor de reacție), la fel ca în cazurile precedente [1, 2].

Dacă se notează cu A_1, A_2, \dots, A_{11} toți factorii constanți din membrul drept al egalităților (24)–(34), de exemplu:

$$A_3 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n}}{m^{s+t+u-r} \cdot r^r} \quad (35)$$

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 (1), (4) și (11), rezultă:

$$A_1 \cdot \beta^s - (-1)^{m+r} \cdot C_{m+r}^{m+r} \cdot K_1 \cdot \beta^{m+r} + \dots + C_{m+r}^3 \cdot K_1 \cdot \beta^3 - C_{m+r}^2 \cdot K_1 \cdot \beta^2 + C_{m+r}^1 \cdot K_1 \cdot \beta - K_1 = 0 \quad (36)$$

$$A_4 \cdot \beta^{s+t+u} - (-1)^{m+n+r} \cdot C_{m+n+r}^{m+n+r} \cdot K_4 \cdot \beta^{m+n+r} + \dots + C_{m+n+r}^3 \cdot K_4 \cdot \beta^{m+n+r} - C_{m+n+r}^2 \cdot K_4 \cdot \beta^2 + C_{m+n+r}^1 \cdot K_4 \cdot \beta - K_4 = 0 \quad (37)$$

$$A_{11} \cdot \beta^{s+t+\dots+u} - (-1)^{m+n+\dots+r} \cdot C_{m+n+\dots+r}^{m+n+\dots+r} \cdot K_{11} \cdot \beta^{m+n+\dots+r} + \dots + C_{m+n+\dots+r}^3 \cdot K_{11} \cdot \beta^3 - C_{m+n+\dots+r}^1 \cdot K_{11} \cdot \beta^2 + C_{m+n+\dots+r}^1 \cdot K_{11} \cdot \beta - K_{11} = 0 \quad (38)$$

Evident că și pentru celelalte reacții se pot scrie ecuații similare, cu ajutorul cărora se poate calcula gradul de transformare al substanței $P_a Q_b$ în cazul unor reacții concrete.

În practica analitică este însă util a se cunoaște concentrația de echilibru a unui anumit reactant (de ex. a reactantului $R_e S_f$) în funcție de stadiul unei titrări sau de gradul de transformare al unei substanțe oarecare (de ex. a reactantului $P_a Q_b$). Concentrația de echilibru a unui reactant oarecare (în cazurile discutate aici a reactantului $R_e S_f$) se poate obține cu ușurință, dacă în expresia legii acțiunii maselor scrisă pentru reacțiile (1)–(11) 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. În acest fel, s-au dedus următoarele egalități:

$$K_1 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m} \cdot \beta^s}{m^s \cdot (1 - \beta)^m \cdot [R_e S_f]^r} \quad (39)$$

$$K_2 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t} \cdot (1 - \beta)^m \cdot [R_e S_f]^r} \quad (40)$$

$$K_3 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u} \cdot (1 - \beta)^m \cdot [R_e S_f]^r} \quad (41)$$

$$K_4 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n} \cdot \beta^s}{m^{s-n} \cdot n^n \cdot (1 - \beta)^{m+n} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (42)$$

$$K_5 = \frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n-\dots} \cdot \beta^s}{m^{s-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1 - \beta)^{m+n+\dots} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (43)$$

$$K_6 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n} \cdot n^n \cdot (1 - \beta)^{m+n} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (44)$$

$$K_7 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s+t-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t}}{m^{s+t-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1 - \beta)^{m+n+\dots} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (45)$$

$$K_8 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-n} \cdot n^n \cdot (1 - \beta)^{m+n} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (46)$$

$$K_9 = \frac{s^s \cdot t^t \cdot \dots \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+\dots+u-m-n} \cdot \beta^{s+t+\dots+u}}{m^{s+t+\dots+u-n} \cdot n^n \cdot (1 - \beta)^{m+n} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (47)$$

$$K_{10} = \frac{s^s \cdot t^t \cdot u^u \cdot c_0^{s+t+u-m-n-\dots} \cdot \beta^{s+t+u}}{m^{s+t+u-m-n-\dots} \cdot n^n \cdot \dots \cdot (1 - \beta)^{m+n+\dots} \cdot [R_e S_f]^r} \quad (48)$$

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

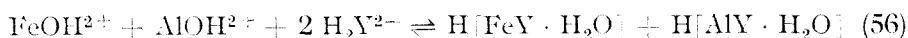
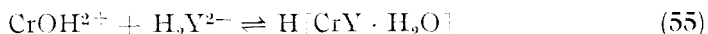
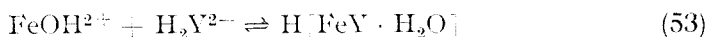
Dacă se exprimă concentrația de echilibru a reactantului $R_e S_f$ din (39)–(49) și se înlocuiesc constantele globale de reacție $K_1 - K_{11}$ cu valorile lor corespunzătoare din (12)–(22), se pot obține formulele generale pentru calculul concentrației reactantului $R_e S_f$ la echilibrul reacțiilor (1)–(11), în funcție de condițiile concrete de lucru. De ex., pentru cazul reacțiilor (1), (4) și (7), rezultă:

$$[R_e S_f]_1 = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot c_0^{s-m} \cdot \beta^s \cdot K_p^m \cdot \rho_b^m \cdot K_R^r}{m^s \cdot (1 - \beta)^m \cdot K_p^s \cdot \rho_h^s \cdot R_e S_f}} \quad (50)$$

$$[R_e S_{f-1}] = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot c_0^{s-m-n} \cdot \beta^s \cdot K_{P_a O_b}^m \cdot K_{D_c E_d}^n \cdot K_{R_e S_f}^r}{m^s \cdot n^s \cdot u^s \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot K_{P_g O_h D_j E_k R_l S_j}^s}} \quad (51)$$

$$[R_e S_{f-1}] = \sqrt[r]{\frac{s^s \cdot t^t \cdot c_0^{s-t-m-n} \cdot \beta^{s-t} \cdot K_{P_a O_b}^m \cdot K_{D_c E_d}^n \cdot \dots \cdot K_{R_e S_f}^r}{m^s \cdot t^t \cdot n^s \cdot u^s \cdot \dots \cdot (1-\beta)^{m+n} \cdot K_{P_g O_h D_j E_k R_l S_j}^s \cdot K_{P_k O_l R_o S_p}^t}} \quad (52)$$

Reacții de tipul celor discutate mai sus sînt de exemplu și următoarele :



(aici Y^{4-} este anionul acidului etilendiamintetraacetic).

Aplicînd formula (50) la reacțiile (53)–(55), care pot avea loc în mediu slab acid sau acid și efectuînd calculele necesare, se obțin datele din tabelul 1.

Tabel 1

Concentrația ionilor H_2Y^{2-} la echilibrul reacțiilor (53)–(55)

| MOH ²⁺ | β | |
|--------------------|---------------|---------------|
| | 0,99 | 0,999 |
| FeOH ²⁺ | $10^{-11,11}$ | $10^{-15,15}$ |
| AlOH ²⁺ | $10^{-9,01}$ | $10^{-10,01}$ |
| CrOH ²⁺ | $10^{-13,33}$ | $10^{-15,33}$ |

Din tabelul 1 se vede că dacă se adaugă de exemplu la o soluție de MOH²⁺ de $c_0 = 10^{-1}$ M o cantitate de H_2Y^{2-} echivalentă formării acizilor complexonici în proporție de 99%, respectiv 99,9%, în soluție rămîn cantități foarte mici de complexon la echilibru, fapt care arată că și în acest caz are loc reacția, deci complexonării de fier(III), aluminiu(III) și crom(III) se pot forma și din hidroxi-ionii respectivi și complexon. În concluzie, formarea acestor ioni în soluție (în mediu slab acid sau neutru) nu poate împiedica titrarea complexonometrică. O greutate o poate constitui doar viteza relativ mică a reacției dintre hidroxi-ionii menționați și complexon, dar în cazul determinării complexonometrice a aluminiului(III) și cromului(III) — sau a altor ioni — prin retitrarea excesului de complexon cu sare de fier(III) — sau cu alte soluții —, nici acest fapt nu poate constitui un impediment, mai ales atunci cînd soluțiile se fierb înainte de retitrarea excesului de complexon, cum se procedează în cazul determinării cromului(III).

Datele din tabelul 1 s-au calculat cu ajutorul următoarelor constante: $K_{\text{CrOH}^{2+}} = 10^{3,80}$ [4], $K_{\text{FeOH}^{2+}} = 10^{-2,17}$ [5], $K_{\text{AlOH}^{2+}} = 10^{-4,60}$ [6], $K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 10^{16,42}$ [7], $K_{\text{HFeY} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 10^{26,39}$, $K_{\text{HAlY} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 10^{18,83}$, $K_{\text{HCrY} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 10^{24,95}$, ultimele trei constante fiind calculate cu ajutorul formulelor reacțiilor de adiție între reactanți neparticipanți și reactanți participanți la alte echilibre [2], folosind constantele de stabilitate ale acizilor metalo-complexonici și ale complexonaților respectivi, adică: $K_{\text{HFeY}}^{\text{H}} = 10^{1,29}$ [8], $K_{\text{HAlY}}^{\text{H}} = 10^{2,79}$ [9], $K_{\text{HCrY}}^{\text{H}} = 10^{1,95}$ [10], $K_{\text{FeY}^{3-}}^{\text{H}} = 10^{25,1}$, $K_{\text{AlY}^{3-}}^{\text{H}} = 10^{16,13}$ [11] și $K_{\text{CrY}^{3-}}^{\text{H}} = 10^{23}$ [12].

(Intrat în redacție la 7 iulie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **10**, (2), 127-147 (1965).
2. I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11**, (2), 33-41 (1966).
3. I. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului(III), aluminiului (III) și cromului(III)*, Disertație, Cluj, 1964, paginile 185-189.
4. R. Fricke, O. Windhausen, Z. anorg. Chem., **132**, 273 (1924).
5. R. M. Milburn, W. C. Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1352 (1955).
6. S. Lacroix, Ann. Chim. (France), **4**, 5 (1949).
7. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956.
8. M. Beck, S. Görög, Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., **12**, 265 (1959); C. **1960**, 17376.
9. G. S. Savlenko, J. V. Tananaev, Zhur. neorg. Khim., **5**, 2593 (1960).
10. G. Schwarzenbach, J. Heller, Helv. Chim. Acta, **34**, 576 (1955).
11. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
12. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, **31**, 459 (1948).

СВЯЗЬ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕЖДУ РЕАГЕНТАМИ, УЧАСТВУЮЩИМИ В ДРУГИХ РАВНОВЕСИЯХ. ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Резюме)

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

Установлены общие выражения глобальных констант равновесия изучаемых реакций (т.е. связи равновесий), уравнения степени преобразования и даны конкретные формулы для вычисления концентрации одного реагента при равновесии этих реакций. Выведенные формулы были применены для вычисления концентрации новых водородотилденами-тетраацетата при равновесии реакций образования аквометалл-комплексонных кислот. Все эти формулы могут быть использованы для нахождения конкретных условий работы, в которых должны проводиться различные комплексометрические титрования, однако данные формулы можно применять и в других областях аналитической химии и вообще в химии.

LA CONNEXION DES ÉQUILIBRES DES RÉACTIONS D'ADDITION ENTRE
RÉACTANTS PARTICIPANT À D'AUTRES ÉQUILIBRES. APPLICATIONS EN CHIMIE
ANALYTIQUE

(R é s u m é)

L'auteur discute le cas général des réactions d'addition entre réactants participant à d'autres équilibres et classe ces réactions en fonction de la structure des réactions (nombre des réactants et des produits de réaction).

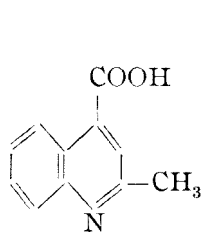
On a établi les expressions générales des constantes globales d'équilibre des réactions discutées (donc de la connexion des équilibres), les équations du degré de transformation et on a donné les formules concrètes permettant le calcul de la concentration d'un corps en réaction pour l'équilibre de ses réactions. Les formules obtenues ont été appliquées au calcul de la concentration des ions de dihydrogène-éthylènediaminétetraacétate pour l'équilibre des réactions de formation des acides aqueux-métallo-complexoniques. Toutes ces formules peuvent servir à la recherche des conditions concrètes de travail dans lesquelles il faut effectuer les différents titrages complexométriques; mais elles peuvent être appliquées aussi à d'autres domaines de la chimie analytique et de la chimie en général.

LA CONDENSATION DE L'ACIDE PYRUVIQUE AVEC LE
2-NITRO-4-AMINO-TOLUENE

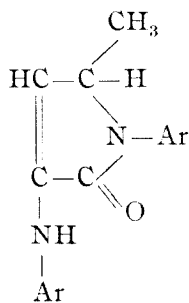
par

ALEXANDRU SILBERG, CECILIA ANGHIEL, ALEXANDRU POPESCU et DAN POSTESCU

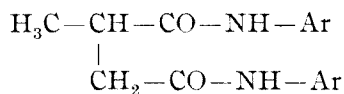
Sous l'action de l'acide pyruvique sur les différentes amines aromatiques se forment, en fonction des substituants du noyau benzénique: des acides α -méthyle-cinchoniniques (I) [1], des Δ^3 -pyrrolin-2-ones, 1,3,5-trisubstituées (II) [2] ou des dianilides de l'acide méthylsuccinique (III) [3]:



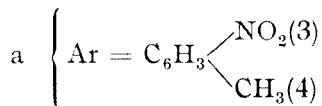
(I)



(II)



(III)



Afin de trouver de nouvelles données, en ce qui concerne la corrélation qui existe entre le composant aminique utilisé et le type du produit obtenu, dans le présent travail on a étudié la constitution du composé synthétisé par la condensation de l'acide pyruvique avec le 2-nitro-4-amino-toluène.

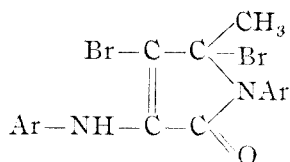
Ce produit, avec l'acide sulfurique conc., présente une coloration rouge-griotte, qu'on rencontre aussi dans le cas des Δ^3 -pyrrolin-2-ones, synthétisées dans les travaux antérieurs [2]. Ce fait nous a orientés vers une structure pyrrolinonique. Pour confirmer l'existence d'une pareille constitution on a exécuté les spectres IR.

Ainsi, on révèle la présence du groupement >NH , due à une bande à 3328 cm^{-1} . A cause du groupement >C=O , on rencontre un doublet à 1697 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} . Ce dédoubleage est présent aussi dans les spectres d'autres Δ^3 -pyrrolin-2-ones synthétisées par les auteurs du présent article. A 1638 cm^{-1} est localisée la bande appartenant à la double liaison >C=C< . La bande 3128 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de la liaison $\text{>C}_4\text{-H}$ (l'absorption du groupement $\text{>C}_5\text{-H}$, qu'on devait rencontrer à environ 2890 cm^{-1} [4], ayant une faible intensité ne peut pas être utilisée dans un but analytique). En conclusion, les données spectrales IR sont en concordance avec une structure (II a).

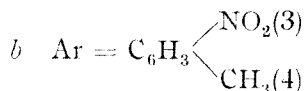
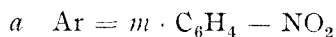
Par analogie avec les publications antérieures et pour apporter un nouvel argument concernant la constitution pyrrolinonique, on a bromuré le produit (II a) en obtenant un dérivé avec $F = 150 - 153^\circ$ (coloration bleu-foncé avec l'acide sulfurique conc.). Les données analytiques nous ont orientés vers un dibrome-dérivé.

En faisant une étude comparative des spectres IR pour le produit bromuré et celui non bromuré, on ne remarque pas de différences essentielles. Cependant, le spectre du dérivé bromuré possède des particularités, à cause de la présence du brome dans la molécule. Ainsi, à 3310 cm^{-1} est présente une bande qui indique l'existence du groupement >NH . A 1712 cm^{-1} et 1675 cm^{-1} se trouvent les deux composants de l'absorption du groupement >C=O . La croissance de la fréquence d'absorption pour >C=O , semble être le résultat de l'effet électronique du brome. En même temps, on doit mentionner l'intensité affaiblie du composant de fréquence abaissée. Ce fait est en concordance avec la présence des substituants électro-négatifs, dans les noyaux aromatiques [5]. La bande $\nu\text{C}=\text{C}$ à 1630 cm^{-1} possède une intensité affaiblie en comparaison du dérivé non-bromuré et la bande 3128 cm^{-1} disparaît, probablement à cause de la substitution du brome au C_4 . A $1097-1070\text{ cm}^{-1}$ se trouve un doublet intense qu'on a attribué à l'augmentation de la vibration du groupement $\text{>C}_5\text{-N}$ (à cause de l'atome du brome greffé au C_5). Ainsi le spectre IR du dérivé dibromuré est en concordance avec la substitution aux C_4 et C_5 .

Dans une étude antérieure [2] les auteurs avaient montré par l'intermédiaire des spectres N.M.R. que le processus de bromuration des pyrrolinones de type II mène à un dérivé dibromuré aux C_4 et C_5 (IV a)



(IV)



Tenant compte des données spectrales IR du produit bromuré obtenu dans le présent ouvrage et aussi de l'analogie avec les données spectrales N.M.R. obtenus pour un dibrome-dérivé synthétisé en employant une pyrrolin-2-one du même type, nous lui avons attribué la formule (IV b).

Partie expérimentale.

1(4'-méthyle-3'-nitrophényle)-3(4''-méthyle-3''-nitro-anilino-5-méthyle- Δ_3 -pyrrolin-2-one (IIa). 2,5 g 2-nitro-4-amino-toluène dissous dans 30 ml d'alcool sont traités avec une solution alcoolique d'acide pyruvique (5 g).

On laisse tout en repos, dans un flacon fermé à la température de la pièce pendant six jours. Pendant ce temps se dépose une substance jaune. Recristallisée avec de l'acide acétique, F = 234 - 236°. Apparition d'une coloration rouge-griotte avec de l'acide sulfurique conc.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$ (382,36) calculé : C 59,67 H 4,75 N 14,65
trouvé : C 59,95 H 4,44 N 14,2

Bromuration du produit IIa. 0,25 g pyrrolinone (IIa) en solution chloroformique sont traités avec 0,2 g de brome (de même en solution chloroformique). On laisse en repos pour évaporation à sec. Le résidu est traité avec CCl_4 et la solution séparée est de nouveau évaporée à sec. Le résidu ainsi obtenu est recristallisé avec de l'alcool F = 150 - 153°. Avec l'acide sulfurique conc. apparaît une coloration bleu-foncé.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}_2$ (540,18) calculé : C 42,24 H 2,98 N 10,37 Br 29,59
trouvé : C 43,04 H 3,55 N 9,49 Br 28,70

(Manuscrit reçu le 4 août 1966)

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Silberg, Bull. Soc. Chim. France, **202**, 1767 (1936).
2. A. Silberg, C. Anghel et A. Popescu, Rev. Roumaine de Chimie, **11**, 267 (1966).
3. E. Dáné, O. Balleke, H. Hammel et F. Müller, Liebigs Ann. Chem., **607**, 92 (1957).
4. K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy—Practical*. Holden-Day Inc., Sant. Francisco and Nankodo comp. Ltd. Tokyo, 1962, p. 20.
5. C. N. Rao et R. Venkataraghavan, Spectrochim. Acta, **273**, 18 (1962).

CONDENSAREA ACIDULUI PIRUVIC CU 2-NITRO-4-AMINO-TOLUENUL

(R e z u m a t)

Lucrarea, care reprezintă o contribuție la studiul condensării aminelor aromatice cu acidul piruvic, arată că întrebuițind 2-nitro-4-amino-toluenul se formează o pirolinonă de tipul II.

КОНДЕНСАЦИЯ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ С 2-НИТРО-4-АМИНО-ТОЛУОЛОМ

(Р е з ю м е)

Работа, являющаяся новым вкладом в исследование конденсации ароматических аминов с пировиноградной кислотой, показывает, что, употребляя 2-нитро-4-амино-толуол, образуется пиролинон типа II.

O MICRODOZARE COLORIMETRICĂ INDIRECTĂ A BRUCINEI CA FOSFOMOLIBDAT DE BRUCINĂ

de

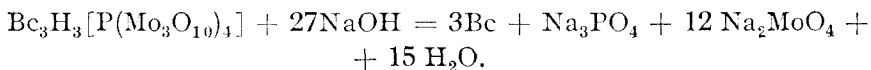
Acad. RALUCA RIPAN, ALEXANDRU ŞTEU, ZOLTAN FINTA

Pentru determinarea brucinei prin prelucrarea diferitelor precipitate s-au descris în literatură mai multe metode de dozare, astfel I. M. K o l t h o f f și J. L i n g a n e [1] au dozat brucina gravimetric ca bicromat de brucină. $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2H_2Cr_2O_7 \cdot 5 H_2O$. Aceiași autori au arătat că precipitatul de bicromat de brucină se poate prelucra și volumetric în modul următor: se dizolvă în acid sulfuric, se adaugă $FeSO_4$ 0,1 n în exces și se titrează excesul cu o soluție 0,1 n de $K_2Cr_2O_7$.

Tot K o l t h o f f și L i n g a n e [2] au efectuat dozarea brucinei gravimetric prin precipitare cu ferocianură. D. V o r l ä n d e r, J. F i c k e r și F. W o l f e r t s [3] au dozat brucina în mediu neapos.

A. G a u t i e r, J. R e n a u l t și J. R o b i a u [4] au determinat brucina și alți alcaloizi prin dizolvarea precipitatului format cu $H[P(C_6H_5)_4]$ în MeCN și spectrofotometrarea soluției astfel obținute în ultraviolet. La 302 m μ , domeniu în care sărurile de tetrafenilfosfoniu cu alcaloizii prezintă un maxim de absorbție.

A. C r o s s, M. L o r e n și S. S t e w e n s [5] au determinat de asemenea spectrofotometric brucina, prin fotometrarea acidului picric corespunzător picratului de brucină după ce acesta a fost extras în $CHCl_3$. H. W o c h s m u t h [6] a dozat brucina și alți alcaloizi prin precipitare cu acid silicowolframic și cîntărirea silicowolframatului de brucină obținut. În lucrarea de față ne-am gîndit să folosim de asemenea precipitarea brucinei cu un heteropoliacid și anume cu acid fosfomolibdenic. Metoda se bazează pe precipitarea brucinei adusă în soluție sub formă de clorhidrat, cu ajutorul unei soluții alcoolice de $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ 10%. Precipitatul care conține 3 molecule de alcaloid la o moleculă de heteropoliacid se spală cu alcool 30% pînă la reacție negativă pentru ionul Mo_6^{6+} (verificată prin reacția cu sulfocianură și clorură stanoasă), apoi se dizolvă de pe hîrtia de filtru cu NaOH 2 n.



După dizolvare și spălare cantitativă a hîrtiei de filtru, soluția obținută se aduce într-un balon cotat, se ia din acesta o cotă-parte și se dozează moliibdenul colorimetric sub formă de $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ extras în alcool amilic [7]. Deoarece cantitatea de moliibden corespunzătoare brucinei precipitate este, după cum se vede din constituția precipitatului, egală cu de 4 ori cantitatea de brucină precipitată iar sensibilitatea metodei de dozare a moliibdenului este foarte mare, această metodă permite dozarea unor cantități mici de brucină. Am reușit să dozăm în acest mod cantități de brucină între limitele 0,2—75 mg de brucină aflate în 25 ml soluție. Limita inferioară stabilită de noi, este condiționată de faptul că la cantități mai mici de brucină nu se obțin precipitate aglomerate care să se poată filtra cantitativ. Pentru eliminarea unor eventuale surse de erori ca de exemplu o oarecare solubilizare a precipitatului, spălare incompletă, precipitare incompletă, etc., recomandăm ca dozarea brucinei să se facă cu ajutorul unei curbe-etalon, extincția soluției de $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ în funcție de cantitatea în mg brucină.

Trasarea curbei-etalon se face pentru cantități cunoscute de brucină prelucrate în condiții identice cu cele pentru proba necunoscută. Pentru trasarea curbei-etalon s-au luat cantități între 0,2—75 mg brucină, s-au precipitat

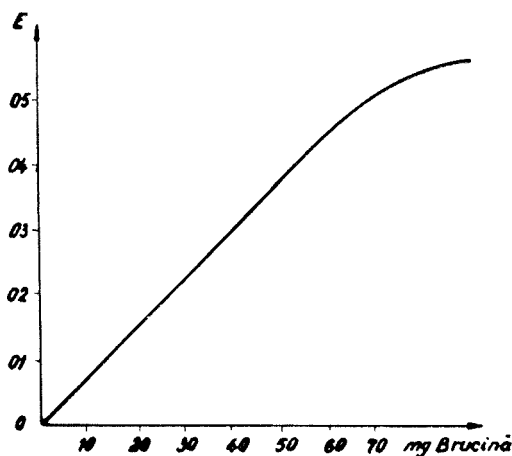


Fig. 1. Curba etalon extincția colorației $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, extras în alcool amilic în funcție de cantitatea în mg brucină aflată în 25 ml soluție.

brucină. Pentru determinarea brucinei din proba necunoscută, cantități de brucină între 0,5—70 mg aflate în 25 ml se precipită în mod analog și se prelucerează în mod identic obținându-se prin interpolare pe curba-etalon cantitatea de brucină aflată în probă cu eroare de $\pm 3\%$.

Concluzii. Folosind precipitarea brucinei ca fosfomolibdat de brucină și dozarea colorimetrică a moliibdenului corespunzător precipitatului, s-a descris o metodă indirectă colorimetrică de dozare a brucinei.

(Intrat în redacție la 26 septembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. I. M. Kolthoff și J. Lingane, J. Amer. Pharm. Assoc. **23**, 404 (1934).
2. I. M. Kolthoff și J. Lingane, J. Amer. Pharm. Assoc. **23**, 202 (1934).
3. D. Vorlander și I. Tischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1789 (1933).
4. A. Goutier, J. Renault și J. Robiaut, Ann. pharm. franc. **17**, 4018 (1959).
5. A. Cross, M. Loren, și S. Stewens, J. Pharm. Pharmacol. supl. 103 T-107 T (1959).
6. H. Wochsmuth, J. Pharmea. Belgique, **6**, 86-89 (1951).
7. A. Babko, Zhur. obshehei Khim. **17**, 642 (1947).

КОСВЕННОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ БРУЦИНА В ВИДЕ ФОСФО-МОЛИБДАТА БРУЦИНА

(Резюме)

В работе описано определение бруцина осажденном $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ в 10%-ном спиртовом растворе. После растворения осадка с NaOH 2n колориметрировался молибден, соответствующий первому в виде $Mo(SCN)_5$, экстрагированного амилловым спиртом и при помощи эталонной кривой экстинкция — количество бруцина были определены количества бруцина между 0,5 и 70 мг, находящиеся в 25 мл раствора с ошибкой $\pm 3\%$.

UN MICRODOSAGE COLORIMÉTRIQUE INDIRECT DE LA BRUCINE COMME PHOSPHOMOLYBDATE DE BRUCINE

(Résumé)

Les auteurs ont décrit le dosage de la brucine par précipitation au $H_3[PMo_3O_{10}]_4$ en solution alcoolique à 10%. Après dissolution du précipité dans NaOH 2n, on a colorimétré le molybdène correspondant sous forme de $Mo(SCN)_5$ extrait dans l'alcool amylique; puis, à l'aide de la courbe étalon extinction-quantité de brucine, on a déterminé des quantités de brucine entre 0,50 et 70 mg se trouvant dans 25 ml de solution, avec une erreur de $\pm 3\%$.

DETERMINAREA CONSTANTEI DE FORMARE A COMPLEXULUI CUPRISALICILIC PE CALE POLAROGRAFICĂ

de

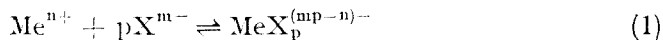
LIVIU ONICIU și MARIA MIHALCA

Unda de reducere polarografică a unui ion simplu de metal este de obicei schimbată în direcția unui potențial mai negativ prin adăugarea unui agent complexogen. Măsurarea directă a schimbării potențialului de semiundă poate servi la determinarea constantelor de stabilitate a complexilor în soluție, cu condiția ca reacția electrodului picător de mercur să fie reversibilă.

Considerăm că reacția electrodică este reversibilă și concentrația reactivului complexogen este atât de mare, încît putem spune că este aceeași atât în soluție cît și la electrod. În același timp echilibrul mobil dintre cationul Me^{n+} cu numărul de ioni coordinați $p\text{X}^{m-}$ și cationul din complex $\text{MeX}_p^{(mp-n)-}$ trebuie să se stabilească foarte repede.

Potențialul de semiundă al ionului din complex are valori mai negative decît potențialul de semiundă al ionului liber, deoarece ionul trebuie mai întîi liberat din complex, ceea ce reclamă consum suplimentar de energie. În acest caz este posibil ca, din deplasarea potențialului de semiundă a complexului să se calculeze atât compoziția cît și constanta de formare a complexului. Relația a fost dedusă pentru prima dată de J. Heyrovsky și D. Ilkovic și mai tîrziu de M. v. Stackelberg, H. v. Freyhold și J. J. Lingane [1, 2, 3, 4].

Să considerăm că formarea complexului are loc după ecuația :



iar constanta de formare globală a complexului este dată de ecuația :

$$K = \frac{[\text{MeX}_p^{(mp-n)-}]_0}{[\text{Me}^{n+}]_0 [\text{X}^{m-}]_0^p} \quad (2)$$

în care indicele zero indică concentrația de la suprafața electrodului. Concentrația reactivului ce formează complexul este atât de mare încît $[\text{X}^{m-}]_0 = [\text{X}^{m-}]$, ceea ce înseamnă că la suprafața electrodului cît și în

interiorul soluției concentrația lui este aceeași. Deoarece la electrodul picător se reduc numai cationii liberi, echilibrul de formare al complexului se deplasează în sens retrograd.

Potențialul electrodului este determinat de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^0]_0}{[\text{Me}^{n+}]_0} \quad (3)$$

Dacă înlocuim $[\text{Me}^{n+}]_0$ din această ecuație cu valoarea sa obținută din constanta de formare K obținem relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^0]_0 [\text{X}^{m-}]^p \cdot K}{[\text{MeX}_p^{(mp-n)}]_0} \quad (4)$$

Particulele ce difuzează spre electrod sînt în acest caz cationii complecși, astfel că se poate scrie relația:

$$i = z^* ([\text{MeX}_p^{(mp-n)}]_d - [\text{MeX}_p^{(mp-n)}]_0) \quad (5)$$

unde

z^* ($= 0,627 nF \cdot D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$) este constanta curentului de difuzie, iar D^* coeficientul de difuzie al cationului complex.

Cînd $[\text{MeX}_p^{(mp-n)}]_0 = 0$, s-a atins curentul de difuzie limită i_d :

$$i_d = z^* [\text{MeX}_p^{(mp-n)}]_d \quad (6)$$

Atomii de metal depuși difuzează în interiorul picăturii, unde concentrația lor este zero. În același timp este valabilă relația:

$$i = z' [\text{Me}]_0 \quad (7)$$

unde z' ($= 0,627 nF \cdot D'^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$) este constanta curentului de difuzie în picătură, iar D' coeficientul de difuziune al particulelor reduse.

Prin introducerea condițiilor de difuzie în ecuația lui Nernst se obține expresia potențialului de depolarizare al complexului, $\varepsilon_{1/2 \text{ complex}}$:

$$\varepsilon_{1/2 \text{ complex}} = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D^*}{D'}} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [\text{X}^{m-}]^p \quad (8)$$

Dependența dintre potențial și curent la eliminarea ionului simplu, $\varepsilon_{1/2 \text{ liber}}$, este dată de relația:

$$\varepsilon_{1/2 \text{ liber}} = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}} \quad (9)$$

Dacă se înlocuiește $i = \frac{i_d}{2}$ și se scade ultima ecuație din penultima rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2 \text{ complex}} - \varepsilon_{1/2 \text{ liber}} = \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D}{D^*}} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln [\text{X}^{m-}]^p \quad (10)$$

Conform acestei ecuații, dependența diferenței potențialului de semiundă $\Delta\varepsilon$ de logaritmul concentrației reactivului ce formează complexul este liniară, din coeficientul unghiular al dreptei calculându-se numărul de ioni p coordinați în jurul metalului. Se observă că, cu cât K este mai mare, deci complexul este mai stabil, cu atât potențialul de semiundă a complexului este mai negativ și implicit $\Delta\varepsilon$ mai mare.

În calcule aproximative, cînd valoarea coeficientului de difuzie al cationului complex D^* este apropiată de valoarea coeficientului de difuzie al cationului liber D , ecuația 10 devine:

$$\Delta\varepsilon = -\frac{0,058}{2} \log K - \frac{0,058}{2} p \log [X^{m-}] \quad (11)$$

Pentru calcule mai precise raportul $\sqrt{\frac{D^*}{D}}$ poate fi ușor determinat

experimental din raportul curenților de difuzie ai cationului complex și ai cationului liber în aceleași condiții experimentale.

Rezultate experimentale și discuția lor. S-a cercetat polarografic sistemul $\text{Cu}^{2+} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$ în mediu apos, la o concentrație analitică a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ și la raporturi molare salicilat de sodiu: Cu variind de la zero pînă la 800. Domeniul de pH explorat a fost cuprins între 3,6 și 5,6, constanta pH-ului realizându-se cu amestecuri tampon acid acetic-acetat de sodiu. Toate determinările s-au făcut la forță ionică constantă (0,4 M), în vas Kalousek și în mediu inert (azot).

Reversibilitatea reacției de reducere a ionului Cu^{2+} s-a verificat cu metoda lui Stackelberg, principiul ei fiind ilustrat în fig. 1. Segmentul BC citit pe polarograme, în mV, este egal cu $100,7/n$, unde n reprezintă numărul de electroni schimbați în reducerea ionului metalic. Media determinărilor noastre duce la valoarea 59, față de valoarea teoretică 50,35 ($n = 2,0$), ceea ce atestă caracterul reversibil al reducerii $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$.

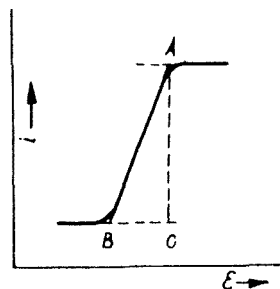


Fig. 1. Verificarea reversibilității reacției de reducere $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$.

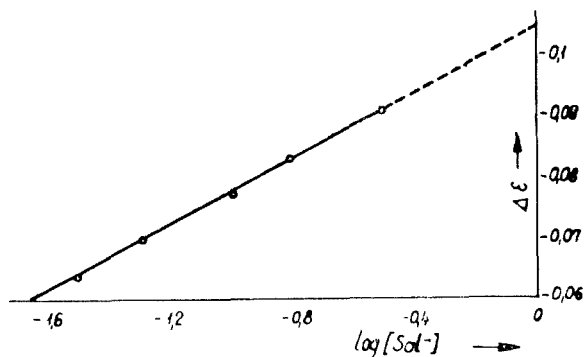


Fig. 2. Variația lui $\Delta\varepsilon$ cu logaritmul concentrației de ligand $\text{Sal}^- (= \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-)$.

Variația lui $\Delta\varepsilon$ cu logaritmul concentrației de salicilat este reprezentată în fig. 2. Ea se referă la una din cele 4 serii de amestecuri luate în lucru. Din panta curbei rezultă că $p = 1$, ceea ce corespunde unui raport de combinare Cu : salicilat = 1 : 1. Complexul se caracterizează printr-o constantă de formare medie de $2,8 \cdot 10^3$. Valorile particulare ale lui p și ale constantelor de formare, obținute la cele 4 serii de determinări figurează în tabelul 1.

Interacțiunea dintre ionii Cu^{2+} și salicilat a fost studiată și la concentrații mai mari ($2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$). S-a urmărit variația de pH a amestecurilor continue $\text{CuSO}_4 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$, la concentrația globală de $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (tabelul 2). Din datele tabelului rezultă că aciditatea soluției de sulfat de cupruII crește inițial, la adaos de salicilat, înregistrează un maxim, co-

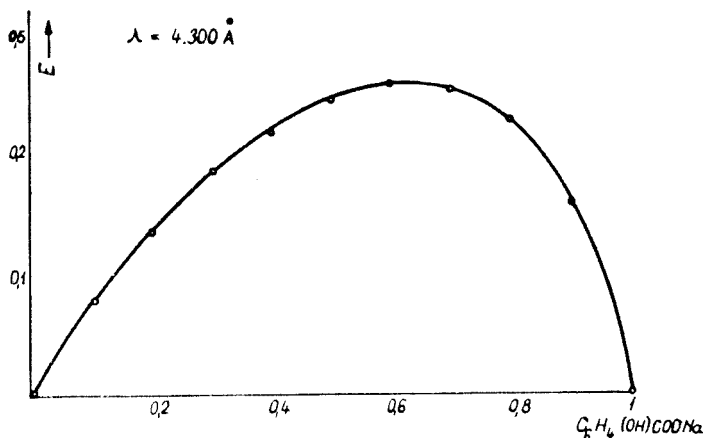
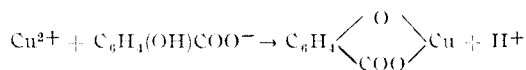


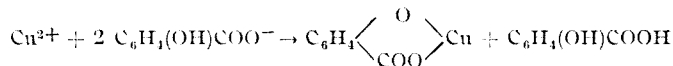
Fig. 3. Variația extincției la amestecuri continue $\text{CuSO}_4 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$. Concentrația molară totală $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Grosimea cuvei 3 cm.

respunzător unui minim de pH, iar apoi scade. Faptul este cu totul asemănător cu cel constat la interacțiunea dintre ionul Al^{3+} și salicilat [5] și dovedește chelatarea cuprului de către ionul salicilat, cu liberare de protoni, conform schemei:



În domeniul concentrațiilor mari și moderate, ionul H^+ angajează o cantitate echivalentă de anioni salicilat, pentru a forma acidul salicilic, relativ puțin dissociat. Din acest motiv, stoechiometria de reacție se va deosebi de raportul de combinare, deoarece la reacție participă un număr de ioni salicilat dublu față de cel reclamat exclusiv de formarea chelatului. În acest sens pledază și curba de variație a extincției din amestecurile continue cuprisalicilice (fig. 3). Maximul curbei se situează la raportul molar 1 Cu : 2 salicilat. Extincția s-a urmărit în domeniul de absorbție al compusului cuprisalicilic (4200 Å) la un monocromator VSU. Concentrația globală a fost mereu $2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, iar grosimea cuvei de 3 cm.

Întrucât în acest domeniu de concentrație maximul extincției redă stoechiometria de reacție [6], interacțiunea dintre ionii cercetați se poate scrie:



Concluzii. În domeniul de pH cuprins între 3,6 și 5,6, interacțiunea dintre ionii Cu^{2+} și salicilat se soldează cu formarea unui chelat având raportul de combinare 1 : 1 și constanta de formare $2,8 \cdot 10^3$. În domeniul concentrațiilor moderate și între aceleași limite de pH, stoechiometria de

Tabel 1

Numărul de liganzi coordinați și valorile constantelor de formare pentru complexul cuprisalicilic

| P | K |
|-------------------|----------------------------|
| 0,95 | $1,7 \cdot 10^3$ |
| 0,9 | $2,9 \cdot 10^3$ |
| 0,95 | $3,4 \cdot 10^3$ |
| 1,1 | $3,4 \cdot 10^3$ |
| $\bar{p} = 0,975$ | $\bar{K} = 2,8 \cdot 10^3$ |

Tabel 2

Variația pH ului la amestecurile continue cuprisalicilice. Concentrație globală $2,5 \cdot 10^{-2} M$ (Electrod de sticlă)

| Amestec | | pH |
|------------------|------------------|------|
| Cu ²⁺ | Sal ⁻ | |
| 10 | — | 4,52 |
| 9 | 1 | 4,15 |
| 8 | 2 | 4,07 |
| 7 | 3 | 4,11 |
| 6 | 4 | 4,11 |
| 5 | 5 | 4,12 |
| 4 | 6 | 4,21 |
| 3 | 7 | 4,30 |
| 2 | 8 | 4,40 |
| 1 | 9 | 4,61 |

reacție este 2 salicilat : 1 Cu și diferă de raportul de combinare din complex deoarece protonii liberați în urma chelatării angajează o cantitate echivalentă de anioni salicilat, cu formare de acid salicilic.

Formarea complexului 1 : 1 în domeniul de pH menționat, este în acord cu cercetările lui Babko [7] și Heitner și Cohen [8].

(Intrat în redacție la 26 septembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Heyrovsky și D. Ilković, Coll. Czech. Comm. **7**, 198 (1935).
2. D. Ilković, *Polarographie*, Praha, 1940.
3. M. V. Stackelberg și N. Freyhold, Z. Elektrochem. **46**, 120 (1940).
4. J. J. Lingane, Chem. Rev. **29**, 1 (1941).
5. I. Cădăriu și L. Oniciu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 113 (1959).
6. L. Oniciu și E. Schmidt, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **11**, 363 (1963).
7. A. Babko, J.O.H., **17**, 443 (1948).
8. C. Heitner-Wirguin și A. Cohen, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 293.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕДНОСАЛИЦИЛОВОГО КОМПЛЕКСА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Резюме)

Полярографические исследования системы Cu²⁺ — салицилатовый натрий привели к выводу об образовании хелата 1:1 являющегося устойчивым при pH 3,6–5,6. Константа образования при ионной силе 0,4 M имеет значение $2,8 \cdot 10^3$.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANT OF COPPER-SALICYLIC COMPLEX

(Summary)

The polarographic investigations with the Cu²⁺ — salicylate system led to the conclusion of formation of a 1 : 1 chelate complex stable between pH 3,6 and 5,6. The stability constant at the 0,4 M ionic strength is $2,8 \cdot 10^3$.

CONDUCTOMETRIE ÎN CURENT CONTINUU CU ELECTROZI EXTERNI NEPOLARIZABILI (IV)

Studiul polarizării celulei cu electrozi de calomel

de

CSABA MUZSNAY și LADISLAU KÉKEDY

*Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință Republicană de Chimie,
Timișoara, 27—30 iunie 1966*

Metoda conductometrică în curent continuu prin folosirea a doi electrozi externi nepolarizabili propusă de autori [1, 2] implică cunoașterea detaliată a proprietăților de polarizare a electrozilor folosiți precum și a membranelor de separare montate în celulă. În lucrarea de față se studiază polarizarea electrodului de calomel cu intenția de a-l utiliza drept electrod extern în celula de conductibilitate propusă.

Deși electrodul de calomel a fost propus încă în 1890 de Ostwald ca electrod de referință cu potențial constant [3], astăzi fiind electrodul poate cel mai frecvent utilizat în investigațiile electrochimice, totuși în literatură abia în ultimii 15 ani au apărut lucrări care se ocupă cu polarizarea acestui electrod, lucrările de acest gen fiind puține la număr.

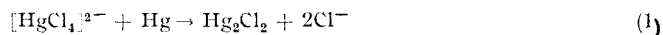
Rotschild [4] a supus polarizării anodice electrodul de calomel saturat și a constatat că poate suporta un curent de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ timp îndelungat. Cousens, Ives și Pittmann [5] au studiat polarizarea anodică a mercurului în HCl. Formarea filmului de calomel duce la apariția polarizării, apoi la pasivarea electrodului. Novák [6] a studiat electrodul de calomel în și a constatat că anodic se polarizează foarte repede, catodic însă nu se polarizează pînă cînd stratul de calomel solid este prezent. Zagorski [7] a stabilit criteriile culometrice privind polarizabilitatea electrozilor. Shams El Din, Nilsson și Wranglén [8] au determinat curbele de polarizare anodică și catodică ale unui electrod de calomel saturat cu densități de curent pînă la $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ și la diferite temperaturi. Acești autori au semnalat de asemenea pasivarea anodică. Schwabe și Chau Dien-Ai [9] au efectuat experiențe de polarizare anodică continue și discontinue, acestea din urmă cu intenția de a elimina căderea de potențial ohmic din valoarea tensiunii de polarizare. Durata de polarizare a fost de $0,6 \cdot 10^{-3}$ sec, iar pauza $1,5 \cdot 10^{-3}$ sec.

Strafelda și Matousek [10] au polarizat electrozi de calomel 0,1 n respectiv saturați atât anodic cât și catodic, și au constatat că electrodul de calomel 0,1 n se polarizează foarte repede în ambele sensuri — electrodul saturat în mai mică măsură.

Deși este știut că polarizarea este în funcție de timp, studiul detaliat al fenomenului în timp nu s-a făcut, respectiv sensibilitatea procedurii nu a permis observarea variațiilor [10]. În lucrarea de față s-a studiat polarizarea electrozilor de calomel în funcție de: densitatea curentului de polarizare, durata polarizării, modul de preparare al electrozului și concentrația soluției de KCl.

Aparatura. Electrozii de calomel studiați au constituit cei doi electrozi externi ai celulei de conductibilitate în curent continuu, propusă și redată în fig. 1. Celula a fost confecționată din plexiglas și hidrofobizată cu ulei de silicon la 100°C timp de 1 oră. Cele trei compartimente comunică între ele printr-un orificiu, cele laterale adăpostesc electrozii studiați, iar cel din mijloc soluția de titrat. În cazul prezentelor studii de polarizare toate cele trei compartimente au fost umplute cu aceeași soluție de KCl.

Cei doi electrozi de calomel au fost identici fiecare având o suprafață geometrică de 8,1 cm². S-au studiat două tipuri de electrozi de calomel. Tipul A, a fost preparat pe cale uscată [3, pag. 132] după metoda obișnuită cu KCl saturată 1 n respectiv 0,1 n, notat în cele ce urmează cu A_{sat}, A₁ A_{0,1}. Electrodul de tipul B a fost preparat pe cale umedă prin precipitarea calomelului pe suprafața mercurului dintr-o soluție 0,242 molară de HgCl₂ în KCl saturat conform reacției:



și a fost utilizat la 2 zile după preparare.

S-a determinat tensiunea de polarizare a întregii celule în punte Wheatstone într-un montaj descris anterior [11] folosind ambele metode propuse. Aceste metode permit determinarea tensiunii de polarizare cu precizia microvolților cu condiția ca viteza polarizării celulei să nu depășească posibilitățile de compensare manuală a punții. Curentul de polarizare a variat între 5–2500 μA.

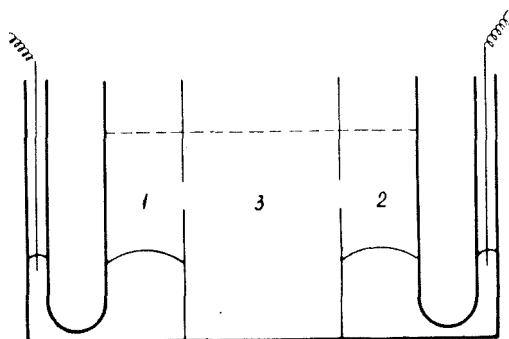


Fig. 1. Celula de conductibilitate în curent continuu cu cei doi electrozi externi de calomel.

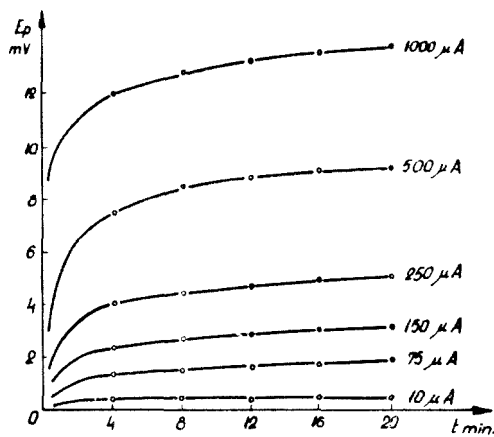


Fig. 2. Variația tensiunii de polarizare a celulei conductometrice în funcție de timp și la diferite valori ale curentului. Electrozi de tip A_{sat} (explicația în text).

Menționăm că deși electrozii celulei au fost identici, după polarizări repetate celula prezintă o f.e.m. inițială de max. 0,25 mV. Acest fapt trebuie luat în considerare atât la interpretarea unor rezultate, cât și la modul de legare a celulei (polaritatea) în punte. Pe suprafața electrodului de tip B se formează o peliculă de calomel aderentă și din acest motiv celula cu acești electrozi are o rezistență de cca 20 de ori mai mare decât cea cu electrozi A_{sat} . Spărînd pelicula, rezistența celulei scade la o valoare apropiată de aceea a celulei cu electrozi A_{sat} , însă această rezistență nu rămîne constantă, ci crește în timp.

Datele experimentale și interpretarea lor. Variația tensiunii de polarizare E_p a celulei cu electrozi tip A_{sat} în funcție de timp și de curent este redată în fig. 2. În cazul soluțiilor mai diluate de KCl (electrozi A_1 și $A_{0,1}$) electrodul se va polariza mai mult decât cel cu KCl saturată, totodată crește și rezistența. Electrozii A_1 și $A_{0,1}$ au o rezistență de cca 80, respectiv de 150 de ori mai mare decât electrodul A_{sat} . Variația tensiunii de polarizare a celulei cu electrozi tip A_1 respectiv B este redată în fig. 3. Urmărind acest grafic, se observă că la valori mai mari ale curentului ($10 \mu\text{A}$ pentru electrodul A_1 și $25 \mu\text{A}$ pentru B) polarizarea este foarte semnificativă.

După deconectarea sursei de curent celula se depolarizează și tensiunea de polarizare scade în timp. Forma curbei de scădere a tensiunii E_p poate da informații asupra naturii fenomenelor ce au loc pe electrozi. O asemenea curbă de scădere a tensiunii de polarizare a celulei cu electrozi de calomel saturați este redată în fig. 4. Se poate observa că imediat după

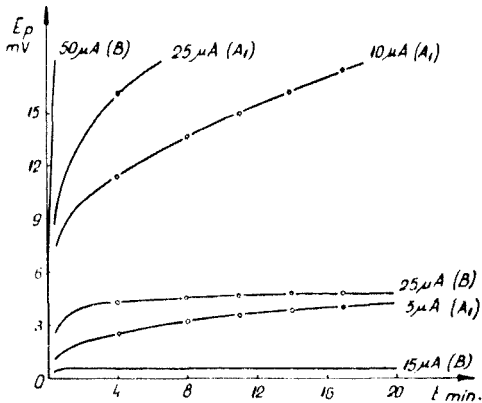


Fig. 3. Variația tensiunii de polarizare a celulei conductometrice în funcție de timp și la diferite valori ale curentului. Electrozi de calomel I n sau de tipul B (explicația în text).

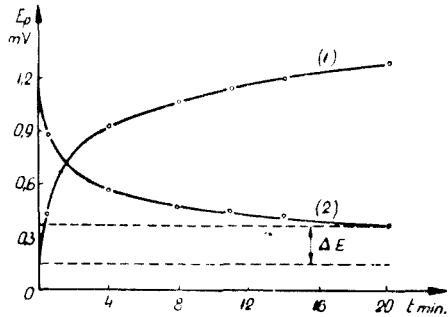


Fig. 4. Scăderea tensiunii de polarizare a celulei în timp (curba 2) în comparație cu o curbă de polarizare (curba 1). Electrozi de tip A_{sat} , $i = 50 \mu\text{A}$.

deconectarea curentului tensiunea celulei scade brusc, apoi mai lent, și după un timp egal cu durata polarizării, depolarizarea încă nu este completă. Aceasta denotă că depolarizarea este guvernată de difuziune, în concordanță cu Shams El Din și colaboratorii [8]. S-a demonstrat în plus că și polarizarea este funcție de timp, determinată fiind tot de difuziune.

Datorită polarizării variază și rezistența celulei în timp. Variația rezistenței celulei cu electrozi de calomel saturați este redată în fig. 5. Rezistența variază mai mult la curenți mai slabi, iar la intensități mai mari variația rezistenței este mai mică.

Considerînd că ΔR apare numai din cauza variației tensiunii de polarizare (ΔE_p), deci rezistența electrolitului nu variază, fenomenul se explică prin legea lui Ohm dată de relația (2):

$$\frac{E - E_p}{i} = R \quad (2)$$

Dar

$$E_p = i\Delta R \quad (3)$$

astfel din (3) și (2) vom avea:

$$\Delta R = \frac{E}{i} - R \quad (4)$$

Din (4) urmează: ΔR descrește cu i căci E nu variază linear cu i (2). ΔR în funcție de E/i dă o dreaptă cu panta 1 și ordonata în origine R . Valabilitatea acestei relații este redată în fig. 6. În vederea utilizării acestor electrozi la măsurătorile conductometrice în curent continuu este deosebit de important ca să fie valabilă legea lui Ohm. Desigur din

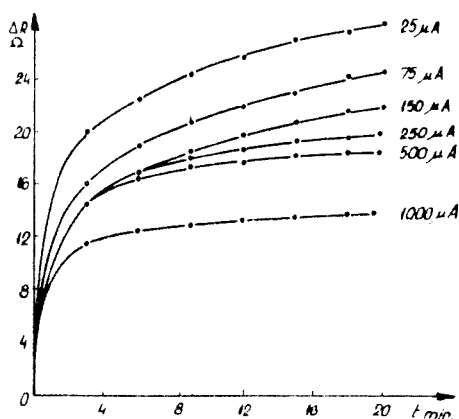


Fig. 5. Variația rezistenței celulei cu electrozi de calomel saturați.

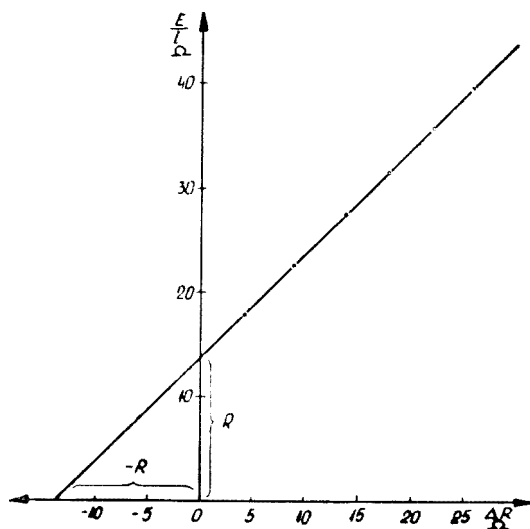


Fig. 6. Valabilitatea relației (4). Electrozi de calomel saturați, timp de polarizare 20 min.

cauza polarizării curba $i = f(E)$ nu va fi o dreaptă (curbele 1 și 2, fig. 7) dar făcând corecția pentru tensiunea de polarizare E_p , în graficul $i = f(E - E_p)$ se obțin drepte (curbele 1' și 2', fig. 6). Legea lui Ohm devine deci valabilă, dacă se consideră termenul de corecție, sub forma $E - E_p = iR$ unde R este rezistența celulei nepolarizate. Valoarea lui E_p însă practic nu este semnificativă, celula cu electrozi de calomel saturați aflată în circuit comportându-se ca o simplă rezistență ohmică. Într-un montaj polarografic obișnuit relația $i - E$ este o dreaptă (fig. 8, curba 1). Cu celula de tip B legea lui Ohm nici în aceste condiții (de sensibilitate redusă) nu este valabilă (fig. 8, curba 2).

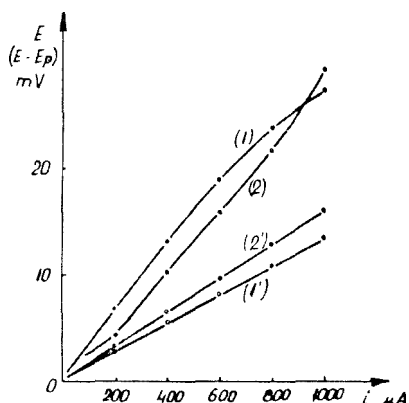


Fig. 7. Valabilitatea legii lui Ohm. Iși 1' electrozi de calomel saturați 2 și 2 electrozi de tipul B. 1 și 2 funcția $i = f(E)$; 1' și 2' funcția $i = f(E - E_p)$. Timp de polarizare 20 min.

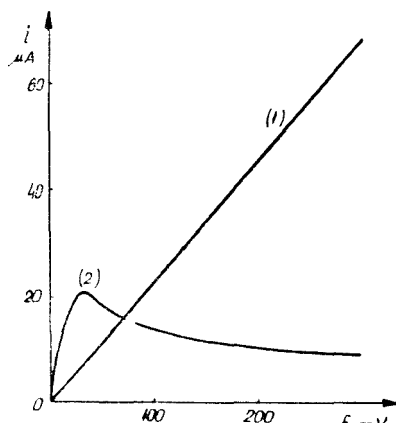


Fig. 8. Relația $i - E$ în montaj polarografic ($\Delta V/\Delta t = 6,24$ mV/min) 1) celula cu electrozi de calomel saturați 2) celula cu electrozi de tipul B.

Polarizabilitatea electrozilor se poate exprima cantitativ prin gradul de polarizare [12] și [11, ecuația 12]:

$$p\% = 100 \frac{\Delta R}{R_c^0 + \Delta R} \quad (5)$$

unde ΔR este variația rezistenței celulei în cursul polarizării. Gradul de polarizare al celulei cu electrozi A_{sat} și B, calculat pentru diferite valori ale lui i și t , este redat în tabelul I. Se poate observa că la ambii electrozi gradul de polarizare crește cu timpul, la început mai repede, mai târziu mai încet. La celula cu electrozi de calomel saturați, de exemplu 86% din polarizarea observată în 20 de minute apare deja în primele 8 minute. Rezultă deci că, determinările conductometrice în punte Wheatstone vor putea fi efectuate cu electrozi de calomel saturați deja la cca 8 minute după aplicarea tensiunii exterioare, deoarece variația rezistenței celulei după acest timp nu mai este semnificativă. Desigur, densitatea de curent nu trebuie să depășească cca 100 $\mu A/cm^2$. Se observă că mai ales la acest tip de electrod, gradul de polarizare al celulei este foarte însemnat, dato-

Tabel 1

Gradul de polarizare al electrozilor de calomel

| i | p % | | | | 20' |
|------------------------------------|-------|------|------|------|--------------------|
| | 1' | 4' | 11' | 20' | $R_c = 1000\Omega$ |
| <i>Electrod de calomel saturat</i> | | | | | |
| 10 | 73 | 75 | 77 | 78 | 4,6 |
| 25 | 53 | 60 | 65 | 67 | 2,8 |
| 50 | 57 | 57 | 62 | 65 | 2,5 |
| 75 | 46 | 55 | 61 | 64 | 2,4 |
| 100 | 45 | 54 | 60 | 64 | 2,3 |
| 150 | 44 | 53 | 58 | 61 | 2,1 |
| 250 | 41 | 53 | 57 | 59 | 2,0 |
| 500 | 44 | 53 | 56 | 57 | 1,8 |
| 1000 | 41 | 47 | 49 | 50 | 1,3 |
| 2500 | 32 | 35 | 38 | 40 | 0,7 |
| <i>Electrod de tip B*</i> | | | | | |
| 25 | 0,58 | 1,7 | 3,9 | 5,5 | 0,5 |
| 50 | 2,7 | 6,5 | 10,8 | 16,5 | 1,6 |
| 100 | 3,6 | 8,1 | 13,0 | 18,0 | 1,8 |
| 250 | 2,3 | 7,1 | 14,0 | 21,0 | 2,1 |
| 500 | 5,5 | 10,0 | 24,0 | 27,0 | 3,7 |
| 1000 | 9,6 | 17,0 | 29,0 | 45,0 | 4,5 |
| R = 13,5 | | | | | |

*) imediat după spargerea peliculei de calomel.

rită rezistenței foarte scăzute a celulei studiate ($R = 13$ ohmi). Pe baza relației (5) gradul de polarizare variază invers cu rezistența celulei. Astfel, la titrări reale, când rezistența celulei va fi mult mai mare, este de așteptat ca gradul de polarizare să scadă mult. Pentru ilustrare s-a calculat gradul de polarizare în minutul 20, luând pentru rezistența celulei valoarea $R = 1000 \Omega$ (ultima coloană din tabel).

Deși pentru electrozii B valorile lui p % sînt relativ mici, gradul de polarizare variază mult în timp, și ca atare electrozii sînt inutilizabili la determinări conductometrice. La fel nici electrozii de calomel I n sau 0,1 n nu corespund, gradul lor de polarizare fiind foarte mare. Din datele experimentale se poate constata de asemenea că electrodul A_{sat} se polarizează după un mecanism net diferit de electrozii A_1 și $A_{0,1}$ datorită faptului că în acești electrozi potențialul de electrod respectiv procesele electrochimice sînt determinate de specii diferite. Problema identificării acestor specii este în studiu.

Concluzii. 1. S-a studiat polarizarea celulei de conductibilitate prevăzută cu electrozi de calomel de diferite concentrații de KCl și preparați pe căi diferite.

2. S-a constatat că pentru scopurile conductometriei în curent continuu electrodul de calomel saturat preparat după metoda obișnuită, pe cale uscată, este cel mai potrivit avînd un grad de polarizare redus și aproape constant deja după 8 minute de la pornirea curentului.

3. Dacă densitatea de curent nu depășește limita de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ determinările conductometrice cu acești electrozi se pot efectua deci după acest timp de așteptare.

4. Electroful de calomel saturat preparat „in situ” prin precipitare precum și electrozii cu soluții de KCl mai diluate nu corespund, căci sub acțiunea curentului rezistența lor variază mult, fiind deci instabile în timp.

5. Polarizarea electrozilor de calomel de diferite concentrații are loc după mecanisme diferite, deoarece diferă și speciile electroactive care determină potențialul lor.

6. Pe baza acestor rezultate se confirmă că numai electroful saturat este recomandabil ca electroful de referință pentru măsurători potențio-metrice, deoarece polarizarea electrozilor cu KCl mai diluată este semnificativă în timpul compensării.

7. Confruntând calitățile electrofului de calomel saturat cu cele ale electrofului ferocianură/fericianură studiat anterior [11] în vederea utilizării lor în conductometria în curent continuu, se poate afirma că deși polarizarea electrofului de calomel este mai accentuată, mai ales sub acțiunea curenților slabi, utilizarea lui este mai indicată căci polarizarea se stabilizează într-un timp relativ scurt, având totodată avantajul de a înlesni joncțiunea printr-o punte de KCl și de a fi la îndemână în fiecare laborator.

*

Unele măsurători au fost efectuate în cadrul elaborării tezei de stat de studenta Mihali Viorica. Îi exprimăm mulțumirile noastre.

(Intrat în redacție la 3 octombrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. Cs. Muzsnay și L. Kékedy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27**, 21 (1961).
2. L. Kékedy și Cs. Muzsnay, Z. analyt. Chem. **199**, 340 (1964)
3. D. J. Ives și G. J. Janz, *Reference Electrodes*. Academic Press, New York, London 1961, p. 128.
4. L. Rothschild, Proc. Roy. Soc. (London) B. **125**, 283 (1938)
5. R. H. Cousens, D. J. G. Ives, R. W. Pittmann, J. Chem. Soc. **1953**, 3973, 3980, 3988.
6. J. V. A. Novák, Chem. Listy **49**, 289 (1955).
7. Z. P. Zagórski în „Advances in Polarography” edited by J. S. Longmuir, Pergamon Press, 1960, vol. III, p. 1132.
8. A. M. Shams El Din, O. Nilsson și G. Wranglén, Journ. Electroanal. Chem. **2**, 497, (1961).
9. K. Schwabe și Chau Dien-Ai, Electrochim. Acta **7**, 1. (1962).
10. F. Stráfelda și J. Matousek: Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 471 (1966).
11. Cs. Muzsnay și L. Kékedy, Revue Roumaine Chim. **10**, 1285 (1965), respectiv : Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **13**, 1261 (1965).
12. J. Heyrovsky și J. Kuta, *Tratat de polarografie*, Edit. Acad. R.P.R., București, 1959, p. 21.

КОНДУКТОМЕТРИЯ В ПОСТОЯННОМ ТОКЕ С ВНЕШНИМИ НЕПОЛЯРИЗУЕМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ (IV)

Исследование поляризации ячейки с каломельными электродами

(Резюме)

Кондуктометрический метод в постоянном токе путём использования двух внешних неполяризуемых электродов, предлагаемый авторами [1-2], требует подробного знания поляризационных свойств использованных электродов. После изучения электрода ферроцианид/феррицианида и графита [1, 11] в настоящей работе изучается поляризация ячейки с идентичными каломельными электродами в зависимости от плотности поляризационного тока, длительности поляризации, способа получения электрода (сухим и влажным путём) и от концентрации раствора KCl (насыщенного, 1 и 0,1 н.). Поляризационный ток колебался между 5 и 2500 μ А, площадь одного электрода 8,1 см². Поляризационное напряжение ячейки было определено с точностью нескольких микровольтов мостиком Уитстона при помощи описанной схемы [11]. Полученная поляризация была выражена количественно степенью поляризации [12] и [11]. Установлено, что для целей кондуктометрии в постоянном токе насыщенный каломельный электрод, приготовленный сухим путем, является наиболее подходящим, имея ограниченную степень поляризации, и почти постоянным уже после 8 минут от пуска в ход тока. Остальные электроды неподходящие из-за их большой поляризации, а их сопротивление изменяется во времени. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что даже для определения потенциалов лишь насыщенный каломельный электрод можно рекомендовать в качестве электрода сравнения, так как поляризация электродов с более разбавленным KCl является значительной во время компенсации. По своим свойствам насыщенный каломельный электрод является более выгодным, чем электрод ферроцианид/феррицианида.

Отмечено, что поляризация каломельных электродов различных концентраций имеет место по разным механизмам в зависимости от электроактивных видов, определяющих их потенциалы. Вопрос об отождествлении этих видов ещё изучается.

DIRECT CURRENT CONDUCTOMETRY WITH NON-POLARIZABLE EXTERNAL ELECTRODES (IV)

The Polarization of the Cell with Calomel Electrodes

(Summary)

The d.c. conductometric method using a cell with two external non-polarizable electrode suggested by the authors [1, 2] involves detailed knowledge of the polarization properties of the respective electrodes. The ferrocyanide-ferricyanide electrode system has previously been studied. The present paper deals with the polarization of the conductometric cell equipped with two identical calomel electrodes as a function of the polarization current density, the polarization time, the way of preparation (dry or wet) and the concentration of the KCl solution used (saturated, 1 n and 0,1 n respectively). The polarization current varied between 5 and 2500 μ A the surface area of each electrode being 8,1 cm². The polarization tension of the cell was determined with an accuracy of microvolts in Wheatstone bridge using a circuit published elsewhere [11]. The observed polarization was expressed quantitatively in terms of degree of polarization [12] and [11]. It was concluded that for the purposes of d.c. conductometry the S.C.E. prepared in the usual dry way was the most suitable because it exhibited the smallest degree of polarization, becoming constant in 8 minutes after the current had been switched on. The other electrodes studied do not correspond, for they are polarized much more and their resistance is inconstant with time. It was concluded that even for the usual e.m.f. measurements only the use of the saturated calomel electrode could be recommended as reference electrode, for the polarization of the calomel electrodes with more diluted KCl solutions was significant during the compensation. Considering all properties, the S.C.E. is more advantageous than the ferrocyanide/ferricyanide electrode. It was also observed that the polarization of the calomel electrodes of different concentrations took place through different mechanisms, as well as that the electroactive species which determine their potentials also differ. An experimental study concerning the identification of these species is in progress.

DOZAREA COLORIMETRICĂ A VANADIULUI V^{5+} FOLOSIND CA REACTIV *o*-AMINOFENOLUL

de

ALEXANDRU ȘUTEU și PETRONELA BUZURA

Utilizarea aminelor organice ca reactivi de culoare pentru identificarea și dozarea vanadiului V^{5+} începe din anul 1929 când D. Cantanos [1] a pus la punct o metodă de identificare a V^{5+} pe baza oxidării *p*-fenilendiaminei de către acesta la un compus colorat brun. În 1938 Szébellédy și Ajtai [2] au descris de asemenea o metodă de identificare a V^{5+} bazată pe proprietatea ce o are V^{5+} de a cataliza reacțiile de oxidare cu $KClO_3$ a diferitelor amine organice. Astfel ei au studiat efectul catalitic al ionilor de V^{5+} asupra oxidării cu $KClO_3$ a anilinei, *p*-aminofenolului, *o*-dianisidinei și *p*-fenetidinei. Un an mai târziu aceiași autori [3] au pus la punct o metodă cronometrică de dozare a V^{5+} bazată tot pe acțiunea catalitică a acestuia asupra reacției de oxidare cu $KClO_3$ a anilinei *p*-fenetidinei, *p*-aminofenolului și *o*-anisidinei. În 1955 G. Almási și I. Nagy [4] reluând în studiu utilizarea anilinei pentru determinarea colorimetrică a V^{5+} au arătat că în soluții de acid azotic V^{5+} oxidează anilina chiar și în lipsa $KClO_3$ la un compus colorat în albastru-verde, care le-a permis să instituie o metodă colorimetrică de dozare a V^{5+} .

În lucrarea de față, pornind de la constatarea că V^{5+} în mediu acid oxidează *o*-aminofenolul la un compus de culoare roșie, s-a căutat să se determine condițiile practice în care trebuie condusă reacția pentru a putea servi la determinarea colorimetrică a vanadiului pentavalent.

Efectuându-se, cu ajutorul unui spectrofotometru Beckman, curba de absorbție a unei soluții de NH_4VO_3 și *o*-aminofenol, s-a constatat, după cum se vede în fig. 1, că există un maxim la 340 m μ . Deoarece intensitatea colorației depinde de aciditatea soluției, s-a cercetat dependența intensității culorii în funcție de concentrația acidului clorhidric adăugat și s-a constatat, după cum se vede în fig. 2, că intensitatea culorii este maximă la o concentrație de HCl egală cu 1,8 M/litru. În continuare, pornind de la observația că intensitatea colorației variază în timp, s-a cercetat în funcție de timp variația extincției unei soluții care conținea 0,137 mg V^{5+} în 50 ml și 5 ml *o*-aminofenol 1%. La o concentrație de HCl

de 1,8 moli/litru, s-a constatat, după cum se vede în fig. 3, că la început există o variație liniară a extincției cu timpul, extincția rămânând constantă după un interval de timp de 14 minute. Coeficientul molar de extincție determinat în aceste condițiuni a fost găsit egal cu $\beta = 4700$ ($\lambda = 430 \text{ m}\mu$).

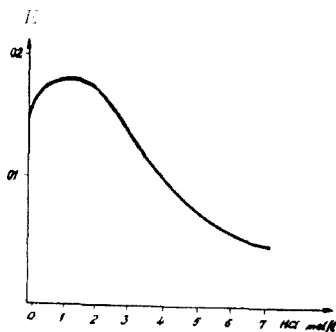


Fig. 1. Curba de absorbție a unei soluții conținând 0,137 mg vanadiu în 50 ml soluție și 1 ml o-aminofenol 1%.

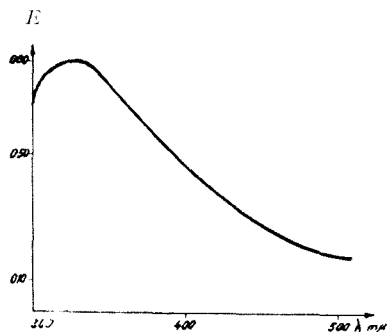


Fig. 2. Intensitatea culorii în funcție de concentrația în HCl exprimat în m/litru. Concentrația în vanadiu 0,137 mg/25 ml soluție, o-aminofenol 1 ml soluție 1%.

În continuare, ținând cont de condițiile astfel determinate s-a cercetat domeniul de concentrație în V^{5+} la care intensitatea colorației se supune legii Lambert-Beer. După cum se vede în fig. 4, extincția colorației obținute e proporțională cu concentrația în vanadiu, în limitele de concentrații de la 0,02 pînă la 0,6 mg vanadiu, aflate în 25 ml soluție.

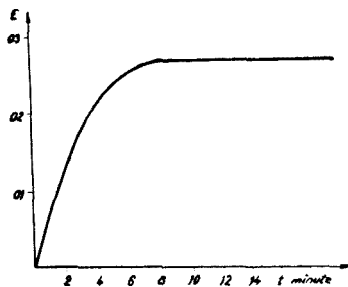


Fig. 3. Variația extincției în funcție de timp pentru o soluție care conținea 0,137 mg în V^{5+} în 25 ml și 1 ml o-aminofenol 1% la o concentrație de HCl de 1,8 m/litru.

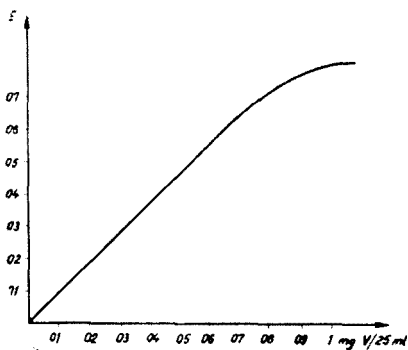


Fig. 4. Variația extincției în funcție de concentrația în V^{5+} , HCl 1,8 m/litru o-aminofenol 1 ml soluție 1%.

Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui fotocolorimetru FEK în cuve paralipipedice de 10 mm grosime folosindu-se un filtru de culoarea albastră ($\lambda = 400 \text{ m}\mu$). Determinarea extincției pentru fiecare probă s-a efectuat în raport cu o probă în alb care conținea aceeași cantitate de o-aminofenol și HCl. Nu exercită nici o influență asupra intensității colorației Mo⁶⁺, W⁶⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺. Interferează dînd colorații cu o-aminofenolul oxidanți ca H₂O₂, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Fe³⁺, K₃[Fe(CN)₆] etc. Interferența Fe³⁺ devine măsurabilă la o concentrație în Fe³⁺ egală cu 3 mg/25 ml, dar prin complexarea acestuia cu polifosfat de sodiu aceasta se elimină și s-a determinat în acest caz că Fe³⁺ astfel complexat nu mai interferează chiar și atunci cînd se află în concentrații de 50 mg/25 ml.

Modul de lucru. Proba care conține V⁵⁺ între limitele de concentrație de la 0,02–0,6 mg vanadiu se aduce într-un balon cotat de 25 ml, se acidulează cu 4 ml HCl ($d = 1,175$), se adaugă 1 ml soluție o-amino-fenol 1%, se completează la semn cu apă și se colorimetritză după 20 de minute folosind un filtru albastru (430 m μ).

Concluzii. S-a stabilit că V⁵⁺ oxidează o-aminofenolul la un compus de culoare roșie cu maxim de absorbție la 430 m μ . S-au determinat condițiile în care folosind această reacție de culoare, V⁵⁺ se poate determina colorimetric.

(Intrat în redacție la 26 septembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. D. Cantacuzinos, Practica Acad. Athenon, **4**, 448 (1929).
2. L. Szebellédi și M. Ajtai, Magyar Gyógyszerészettud., **14**, 560 (1938).
3. L. Szebellédi și M. Ajtai, Mikrochem. J. **26**, 75 (1939).
4. G. Almási și Z. Nagy, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. **6**, 330 (1955).

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ V⁵⁺, ИСПОЛЬЗУЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА o-АМИНОФЕНОЛ

(Резюме)

В работе показано, что V⁵⁺ окисляет o-аминофенол до соединения красного цвета с абсорбционным максимумом при 340 м μ . Интенсивность этой окраски является максимальной при концентрации HCl 1,48 моль/л и остаётся постоянной после 20 минут. Учитывая это, авторы предлагают колориметрическое определение ванадия в пределах концентрации 0,02—0,6 мг/25 мл, при которой экстинкция раствора подчиняется закону Ламберта-Бера.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE V⁵⁺ À L'AIDE DU o-AMINOPHÉNOL, COMME RÉACTIF

(Résumé)

Les auteurs ont montré dans leur travail que V⁵⁺ oxyde le o-aminophénol en en faisant un composé de couleur rouge avec un maximum d'absorption à 340 m μ . L'intensité de cette coloration est maxima pour une concentration en HCl de 1,84 mol/litre et elle demeure constante après 20 minutes. Tenant compte de ce résultat, les auteurs proposent le dosage colorimétrique du vanadium dans les limites de concentration 0,02 et 0,6 mg/25 ml, entre lesquelles l'extinction de la solution est soumise à la loi de Lambert-Beer.

DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A ZINCULUI ÎN PRODUSE ALIMENTARE

de

GERTRUD BALOGH și EDMUND FELSZEGHY

*Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință Republicană de Chimie,
Timișoara, 27—30 iunie 1966*

Cercetări relativ recente au arătat că zincul face parte din microelementele necesare plantelor, animalelor și omului. La om, cantitatea zilnic necesară de zinc reprezintă 10—15 mg pentru indivizii maturi și 4—6 mg pentru copii. Asigurarea necesarului de zinc exercită o influență uriașă asupra dezvoltării, la copii și la animale tinere în creștere, acumularea lui mai masivă observându-se mai ales în țesuturile cu o diviziune celulară rapidă. În prezent se cercetează pe scară întinsă importanța și rolul zincului în proliferările maligne, dar datele referitoare la accelerarea sau încetinirea dezvoltării tumorilor sînt foarte contradictorii.

Conținutul total de zinc al corpului omenesc este de 0,5 g, deci aproximativ egal cu conținutul de fier din organism, concentrația lui în diverse organe fiind diferită. Dar în doze mai mari de 1 g, sărurile de zinc sînt toxice, din acest motiv trebuie luate măsuri pentru evitarea intoxicațiilor prin alimente impurificate cu compuși de zinc.

Din cele arătate rezultă că metodele de determinare ale zincului sînt importante atît în aprecierea valorii nutritive a alimentelor și a furajelor cît și în controlul sanitar al produselor alimentare. În literatură metodele propuse pentru microdozarea fotocolorimetrică a zincului se bazează pe formarea complexilor colorați de zinc cu diferiți reactivi, eliminîndu-se prin procedee adecvate efectul dăunător al prezenței altor elemente și al diverșilor agenți generatori de complecși.

Metoda de separare prin partiție cromatografică pe hîrtie a fost aplicată în diverse variante la separarea și dozarea cantitativă a zincului din amestecuri de săruri. Ea permite îndepărtarea aproape a tuturor cationilor care pot interfera determinarea zincului. În metoda propusă în comunicarea de față, zincul izolat în spotul cromatografic este determinat fotocolorimetric cu galeina ca reactiv.

Colorantul 4,5-dioxifluoresceină, numit și galeină, dă reacții de culoare sau de precipitare cu o serie de ioni; din acest motiv, galeina a fost utili-

zată ca reactiv pentru dozarea fotocolorimetrică a numeroaselor elemente. Pînă în prezent dintre posibilitățile semnalate s-a realizat dozarea bismutului [1], stibiului [2], staniului, toriului, zirconului și plumbului [3–6].

Continuînd aceste experiențe, am constatat, că în mediu neutru ($\text{pH} \approx 7$), galeina dă o colorație violacee cu mai mulți cationi, dintre care face parte și zincul [7]. Combinația formată cu zincul — galeinatul de zinc — de culoare violacee este destul de stabilă în mediu neutru. La același pH, galeina are culoare roșie.

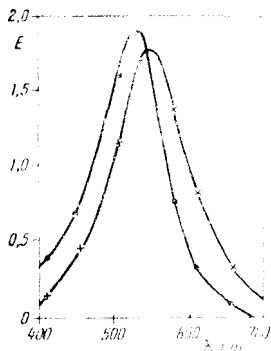


Fig. 1.

În lucrarea de față se discută condițiile de formare a galeinatului de zinc și determinarea cantitativă a zincului din produse alimentare, utilizînd reacția cu galeina, după separarea lui, prin cromatografie pe hîrtie de alte elemente jenante. Determinarea se bazează pe faptul, că intensitatea culorii galeinatului de zinc se poate măsura pe cale spectrofotometrică ea fiind supusă legii lui Lambert-Beer. Pentru a stabili parametri necesari în utilizarea acestui reactiv la dozarea fotocolorimetrică a zincului, s-a stabilit în primul rînd prin experiențe preliminare spectrul de absorbție al galeinei și al galeinatului de zinc, în mediu neutru. Din spectrele de absorbție ale combinațiilor se poate constata,

că determinările se pot efectua în condiții optime lucrînd la 610 nm, la care lungime de undă sensibilitatea determinării este maximă. Curbele de absorbție a galeinatului de zinc și a galeinei sînt prezentate în fig. 1.

Reactivul și aparatura folosită. Galeina a fost sintetizată de noi după metoda lui Bayer [8], iar ca reactiv s-a folosit o soluție alcoolică milimolară. Determinările fotometrice au fost efectuate cu ajutorul unui fotocolorimetru FEK-57.

Mineralizarea materialelor biologice. Mineralizarea a fost efectuată pe cale uscată în cazul produselor vegetale, și pe cale umedă în cazul materialelor de origine animală. Din substanțele vegetale uscate și măcinate au fost cîntărite 2–5 g pentru o probă și calcinate la temperatura de 550–650 °C, adăugîndu-li-se azotat de amoniu ca oxidant. Reziduul a fost reluat cu 0,5–1,0 ml acid clorhidric 2 M. Din țesuturile animale, după mărunțire și omogenizare au fost cîntărite probe de cîte 2–3 g într-un balon Kjeldahl de 100 ml și încălzite cu acid azotic ($d = 1,4$), adăugîndu-se în repetate rînduri și perhidrol, pînă la obținerea unei soluții incolore, care a fost folosită în continuare pentru separarea și determinarea zincului.

Separarea cromatografică pe hîrtie. Separarea cromatografică a zincului de alte elemente jenante se poate efectua cu rezultat satisfăcător prin cromatografie ascendentă, pe hîrtie Whatman nr. 1, folosind ca dezvoltant un amestec de alcool butilic și acid clorhidric 2 n, în proporție de 1 : 1. Ca recipient cromatografic a fost utilizat un pahar de 3 litri, în care a fost așezat un suport din sticlă pentru susținerea hîrtiei și pentru așezarea unei fiole cu dezvoltantul pentru saturarea atmosferei.

În experiențe preliminare s-a studiat separarea zincului dintr-un amestec de ioni: zinc, plumb, cobalt, nichel, cupru, fier, întîlniți mai frecvent — ca impurități sau ca și componente naturale — în diverse produse alimentare, pentru a determina valorile lor R_f în condițiile de lucru menționate.

Din soluțiile analizate au fost aduse — cu ajutorul unei micropipete gradate în μl — cîte 0,06 ml pe banda de hîrtie avînd dimensiunile: 4×28 cm. Pentru a aduce cantitățile respective de ioni pe hîrtie și pentru ca pata să nu aibă un diametru mai mare ca 1 cm, soluția a fost aplicată prin pipetări repetate în același loc, iradiîndu-se hîrtia de fiecare dată cu lampa infraroșie pînă la îndepărtarea dizolvantului. Benzile astfel pregătite au fost ținute în vasele de dezvoltare timp de 8–9 ore.

La revelare, am folosit pentru identificarea nichelului o soluție alcoolică de dimetilgloximă, iar pentru celelalte metale ditizona, dizolvată în tetraclorură de carbon și avind concentrația de 0,02 %, urmind apoi fixarea fierului cu o soluție de ferocianură de potasiu. Datele tabelului 1 arată că prin cromatografie zincul se poate separa net de toate metalele întilnite în mod obișnuit în diferite materiale biologice, acești ioni metalici avind valori R_f mult mai scăzute ca zincul. O valoare R_f apropiată de a zincului are numai cadmiul, izolat prin concentrații atât de mici în materialele vegetale alături de zinc ($Zn : Cd = 80 : 1$) încit el nu poate influența dozarea acestuia.

Tabel 1

Valorile R_f ale cationilor care jeneză determinarea zincului cu galeină ca reactiv.
Valorile au fost determinate pe hirtie Whatman Nr. 1, cu dezvoltant de
butanol-HCl 2u 1: 1

| Cationul | R_f | Cationul | R_f |
|-------------|-------|-------------|-------|
| Zinc (II) | 0,80 | Fer (III) | 0,20 |
| Cadmiu (II) | 0,70 | Mangan (II) | 0,10 |
| Cupru (II) | 0,24 | Cobalt (II) | 0,08 |
| Plumb (II) | 0,20 | Nichel (II) | 0,05 |

Extracția zincului din cromatogramă. Eluarea zincului din benzile tăiate se poate efectua prin tratare cu o soluție apoasă de EDTA 1%, sau prin extracție cu un lichid de spălare de HCl 2 n. Pentru trecerea zincului în soluție, benzile tăiate din cromatogramă, care conțin ionii de zinc, au fost incinerate, iar reziduiul a fost dizolvat în 0,5 ml acid clorhidric 2 M.

Dozarea fotocolorimetrică a zincului. Zincul sub formă de clorură, izolat prin cromatografie pe hirtie de toate metalele care pot deranja determinarea, este dozat fotocolorimetric ca galeinat de zinc, comparind citirile fotocolorimetrice cu cele obținute la tratarea în același mod a unor cantități cunoscute de zinc.

Curba de etalonare. Aceasta s-a construit cu ajutorul unei serii de diluții în felul următor: în baloane cotate de 10 ml se adaugă volume diferite dintr-o soluție milimolară de acetat de zinc, avind pH = 6, apoi se adaugă 2 ml reactiv și pe urnă se diluează cu o soluție de hexametilentetramină 2 M pînă la semn. După agitare, soluția este gata pentru determinarea fotocolorimetrică: colorația se formează imediat și este stabilă pe durata măsurătorilor fotometric. Densitatea optică s-a determinat față de apă.

Legea lui Lambert-Beer este valabilă pînă la cantități de zinc de cea 12 μg , în condițiile standard indicate mai sus, căci domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer depinde de cantitatea de reactiv folosită. Curba de etalonare obținută este reprezentată în fig. 2. Ionii alcalini nu jeneză determinarea, nici ionii alcalinoteroși, dar elementele Cd, Pb, Mn, Co, Ni, Al sînt jenante. Pentru acest motiv este necesară îndepărtarea lor prin cromatografie.

Tabel 2

Conținutul de zinc al unor alimente de origine animală și vegetală

| Alimentul | Conținutul de zinc în mg/kg | |
|----------------------|-----------------------------|-------------------|
| | Determinat cu galeină | Dat în literatură |
| Carne de vită | 50,83 | 33,10 |
| Ceai | 24,89 | 29,30 |
| Cacao | 77,95 | 74,60 |
| Pătrunjel (rădăcină) | 15,90 | 14,20 |
| Fasole (boabe) | 35,40 | 26,50 |
| Varză albă (frunze) | 9,64 | 2,3-13,80 |

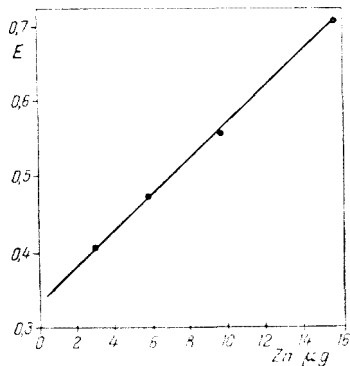


Fig. 2.

Efectuarea determinărilor pe probele analizate. La soluțiile extrase din spoturile cromatografice se adaugă 0,5 ml NH_4OH 2N pentru neutralizarea excesului de acid clorhidric și apoi ele sînt tratate în același mod ca soluțiile folosite la construirea curbei de etalonare.

Rezultatele obținute pe diverse materiale vegetale și animale sînt arătate în tabelul 2, în care au fost trecute și valorile indicate în literatură pentru materialele respective. Ținînd cont de variațiile individuale posibile din motive multiple, se poate afirma că rezultatele obținute concordă bine cu cele determinate de alți autori cu alte metode.

Concluzii. 1. Dozarea zincului cu galeină nu este jenată de metalele alcaline și alcalino-terose, dar metalele Cd, Pb, Mn, Co, Ni și Al sînt jenante în dozarea acestui element. Influența lor este însă înlăturată (excepție făcînd cadmiul) prin separare cromatografică pe hîrtie.

2. Separarea ionilor de zinc prin cromatografie pe hîrtie nu este o metodă atît de rapidă ca metoda separării prin extracție cu ditizonă, dar ea prezintă avantajul că aplicarea ei nu necesită supraveghere. Nu sînt necesare nici operații suplimentare de purificare a solventului, cum este cazul solventului de CCl_4 la dozarea prin extracție cu ditizonă.

3. Soluția alcoolică milimolară de galeină este stabilă timp mai îndelungat ca soluția de ditizonă care se descompune foarte repede, puținînd fi păstrată nealterată numai timp de 4 ore.

4. Galeina se poate folosi cu rezultate bune ca reactiv la dozarea foto-colorimetrică a zincului, în absența cadmiului.

(*Intrat în redacție la 4 octombrie 1966*)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kékedy și G. Balogh, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **7**, fasc. 2, 131 (1962).
2. Shu-Wei Pang și Ming Lein Lu, Hua Hsueh Pao, **23**, 117 (1957).
3. Wood G. A. în „Sandell E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals”. Interscience Publ. New-York 1959, p. 867.
4. L. Kékedy, G. Balogh, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 199 (1963).
5. L. Kékedy, G. Balogh, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, fasc. 1, 207 (1963).
6. Ping-Shih Tien, Wang K., Acta Chimica Sinica, **24** (6) 407 (1958).
7. L. Kékedy, G. Balogh, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **9**, fasc. 2, 101 (1964).
8. A. Bayer, Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 457 (1871).

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

(Резюме)

Определение цинка не раз встречает затруднения в присутствии других металлических ионов: Cu, Pb, Mn, Co, Ni, Fe, Cd. Некоторые современные методы анализа устраняют эти элементы путём хроматографии на бумаге, причём они имеют значения R_f меньше цинка, за исключением кадмия, скорость миграции которого очень близка к скорости миграции цинка.

В настоящем методе цинк, изолированный в хроматографическом пятне, определяется фотоколориметрически при помощи галлена как индикатора. Бумага с хроматографическим цинковым пятном сжигается, зола перерастворяется в HCl 2н и затем обрабатывается 1 %-ным спиртовым раствором галлена (4,5-диоксифлуоресценна),

в стандартных условиях, показанных в статье. Галленат цинка фиолетового цвета, устойчив при $\text{pH} \approx 7$, определяется фотоколориметрически при $\lambda = 610$ нм, закон Ламберта-Бера будучи действительным в пределах 0-12 мг Zn в зависимости от количества прибавленного реагента. Хроматография длится 8-9 часов, однако отсутствуют определённые дополнительные действия, необходимые для других методов определения. Метод применяется для определения цинка в отсутствии кадмия, т.е. при его определении в большинстве продуктов питания, содержание которых в кадмии является незначительным по отношению к цинку.

LA DÉTERMINATION PHOTOCOLORIMÉTRIQUE DU ZINC DANS DES PRODUITS ALIMENTAIRES

(Résumé)

La détermination du zinc rencontre souvent des difficultés en présence d'autres ions métalliques: Cu, Pb, Mn, Co, Ni, Fe, Cd. Ces éléments sont écartés par certaines méthodes modernes de dosage par chromatographie sur papier, car ils ont des valeurs R_f beaucoup plus faibles que le zinc, exception faite pour le cadmium, dont la vitesse de migration est très proche de celle du zinc.

Dans la présente méthode, le zinc isolé dans le spot chromatographique est déterminé par photocolorimétrie, avec la galléine comme réactif: le papier à spot chromatographique de zinc est incinéré, la cendre est dissoute à nouveau dans HCl 2 N, puis traitée par une solution alcoolique de 1% de galléine (4,5-dioxyfluorescéine), dans les conditions standard exposées dans la communication. Le gallénate de zinc, de couleur violette, stable au pH-7, est déterminé par photocolorimétrie à $\lambda = 610$ nm, la loi de Lambert-Beer étant valable entre les limites de 0-12 μg Zn en fonction de la quantité de réactif ajouté. La chromatographie dure de 8 à 9 heures; en échange, on est dispensé de certaines opérations supplémentaires, nécessaires avec d'autres méthodes de dosage. La méthode s'applique pour la détermination du zinc en l'absence de cadmium, en particulier pour le dosage dans la majorité des produits alimentaires dont le contenu en cadmium est négligeable par rapport au zinc.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA IONULUI
HEXATHIOCIANATO-CROMIC (V)*

Studii asupra unor noi rhodanilați ai N-bazelor organice

de
ION GĂNESCU

În lucrările anterioare am descris sinteza și proprietățile chimice a 43 săruri cobalt(III)-aminice ale acidului $H_3[Cr(NCS)_6]$ [1] și am studiat interacțiunea acestuia din urmă cu diferite N-baze organice: mono- și diamine alifaticе, aromaticе, respectiv heterociclice. Din datele termogravimetrice referitoare la aceste substanțe am tras cîteva concluzii referitoare la mecanismul lor de descompunere termică [2-3].

Ionul $[Cr(NCS)_6]^{-3}$ face parte din grupa complexelor hexaacido-metalici și din această cauză ne putem aștepta la o serie de reacții de substituție cu liganzi monodentați și bidentați cu atomi donori de sulf, azot, și în special de oxigen. În urma acestor reacții se formează probabil: acizi complecși monobazici: $H[Cr(NCS)_4A_2]$ sau $H[Cr(NCS)_4(AA')]$, neelectroliți clasici wernerieni: $[Cr(NCS)_3A_3]$, sau $[Cr(NCS)_3H_2OA_2]$, precum și cationi complecși: $[CrA_4(NCS)_2]^+$, $[CrA_5NCS]^{+2}$.

Întrucît acizii complecși bibazici pentaacido-monoaminici cobaltici sau cromici nu se cunosc în literatură, este foarte probabil că acizii de tipul $H_2[CrA(NCS)_5]$ nu se formează prin aceste reacții de substituție. („A” și „AA” = liganzi neutri monodentați respectiv bidentați).

Prin înlocuirea treptată a resturilor de NCS^- cu liganzi neutri se pot obține mai multe șiruri de tranziție de tipul Werner-Miolati pornind din $[Cr(NCS)_6]^{-3}$ prin intermediul și a unor neelectroliți: $K_3[Cr(NCS)_6]$, $K[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $[Cr(NCS)_3(NH_3)_3]$, $[Cr(NH_3)_4(NCS)_2]NCS$, $[Cr(NH_3)_5NCS](NCS)_2$, $[Cr(NH_3)_6](NCS)_3$.

P. Pfeiffer [4-5] a reușit să obțină alte șiruri de tranziție prin acțiunea unor diamine alifaticе, ca etilendiamina („en”) și propilendiamina („pn”) asupra $K_3[Cr(NCS)_6]$.

$K[Cren(NCS)_4]$, $[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$, $[Cr(en)_3](NCS)_3$

* Lucrarea a fost efectuată la Catedra de chimie anorganică și face parte din teza de doctorat a autorului. Nota IV: R. Ripan, Cs. Várhelyi și I. Gănescu, Revue roum. chim., 11, 1054 [1966].

N. B j e r r u m [6] a studiat seria acvo-tiocianatocomplecșilor de crom: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{+2}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_4]^-$

Dintre complecșii tiocianato-cromici- în afară de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, o importanță deosebită o are sarea lui Reinecke: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7], folosită des în analiza chimică pentru dozarea metalelor, a alcaloizilor, și cea a unor amine heteroclice din diferite medicamente [8-10].

S-a încercat și substituirea liganzilor de NCS^- în sarea $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ cu amine organice monodentate. Astfel P. P f e i f f e r a obținut $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Py})_2]$ [11], care însă nu s-a putut folosi pentru scopuri analitice din cauza solubilității sale reduse în apă și în unii solvenți mai obișnuiți.

M. B e r g m a n n [12] a obținut și un derivat analog sării lui Reinecke cu anilină: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2] \cdot 1\ 1/2\ \text{H}_2\text{O}$, pe care a folosit-o pentru dozarea unor substanțe cu importanță biologică.

Sarea aceasta, numită și „rhodanilat de amoniu” a fost foarte puțin studiată. Se cunosc doar numai câțiva derivați ai acesteia.

În lucrarea de față am descris o nouă metodă de preparare a rhodanilatului de amoniu, precum și 14 săruri noi ale acestuia cu diferite N-baze organice. Piroliza acestor combinațiuni am urmărit-o pe cale termogravimetrică. Din datele termogravimetrice obținute am presupus un mecanism de descompunere analog cu cel al reineckaiților N-bazelor studiate de G. B o d a și colaboratorii [13].

Pentru lămurirea unor probleme structurale s-au efectuat și măsurători spectroscopice în ultraviolet și în infraroșu.

Partea experimentală.

Prepararea rhodanilatului de amoniu.

După M. B e r g m a n n rhodanilatul de amoniu se prepară dintr-o soluție apoasă de alau cromic, de KCNS și de anilină după un proces îndelungat, în care rhodanilatul se obține mai întâi sub formă de sare de aniliniu: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$, pe care o transformă ulterior în sare de amoniu prin tratare cu amoniac concentrat în soluții de metanol.

Deoarece în soluții bazice-apoase rhodanilatul se hidratează repede și din această cauză randamentul nu este satisfăcător, am încercat o altă cale de sinteză pornind din $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ anhidru și din anilină, iar sarea de aniliniu am transformat-o în sare de amoniu printr-o reacție de dublu schimb cu o soluție apoasă concentrată de $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$.

0,1 moli $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (60 g) fin mojarat se amestecă cu 0,6 moli anilină (54 g) și se pune într-un balon cu fund rotund prevăzut cu un refrigerent ascendent și se ține pe o baie de apă fierbinte timp de 4 ore. Se formează un produs viscos de culoare roșie. După răcire se adaugă circa 500 ml de acid acetic 20%. Precipită imediat sarea de aniliniu sub formă de cristale de culoare roșie. Se filtrează, se dizolvă în 250 ml metanol rece și se toarnă în porțiuni mici într-o soluție apoasă saturată de clorură de amoniu. În scurt timp precipită rhodanilatul de amoniu sub formă de lamele sidefoase de culoare roșie violetă. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer. Randament: 40 g (80%).

Analiză: Găsit Cr 10,30, S 25,33, H_2O 4,20

Calculat pentru formula: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (506,6)

Cr 10,27, S 25,27, H_2O 3,60

Rhodanilați noi cu N-baze organice.

Sinteză generală: 20 mMoli de amine organice se tratează cu cîte 10 ml de acid clorhidric concentrat. Clorhidratul obținut se dizolvă în 80–90 ml apă după care se adaugă 10 mMoli de rhodanilat de amoniu dizolvat în 50 ml alcool etilic 50%. După o ședere de 15–20 de minute, se filtrează rhodanilatul format, se spală cu apă și se usucă la aer.

În tabelul 1 sint trecute formulele, greutatețile moleculare calculate, randamentele, caracterizarea, datele analitice, respectiv solubilitățile rhodanilaților noi obținuți.

Conținutul în crom al probelor s-a determinat termogravimetric sub formă de Cr_2O_3 sau pe cale iodometrică. Conținutul în NCS s-a determinat gravimetric sub formă de BaSO_4 .

Solubilitatea substanțelor în apă s-a determinat la temperatura camerei (22–23°C) pe cale iodometrică. Cel mai solubil în apă sint derivații aminelor alifatiche și aromatice primare, iar cei mai insolubili sint rhodanilații unor amine heterociclice sau aromatice cu azot terțiar.

Studii spectroscopice.

Spectrul în vizibil și ultraviolet al rhodanilatului de amoniu a fost înregistrat cu un spectrofotometru Carl Zeiss-Jena, la temperatura camerei, la o concentrație de $2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$, în etanol, la circa 30 minute după dizolvarea probei. În aceste condiții soluția urmează legea lui Lambert-Beer. Pe curba de absorbție reprezentată în fig. 1. s-au găsit benzi la 535, 410 și la 310 μ . Prima bandă de absorbție este deplasată spre lungimi de undă mai scurte față de cea a $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ($\lambda_1 = 545$ – 550 μ) Benzile de la 410 și 310 μ se găsesc invariabil în spectrele ambelor substanțe.

Spectrul de absorbție în IR al rhodanilatului de amoniu reprezentat în fig. 2, a fost înregistrat cu un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss-Jena folosind tehnica discului de bromură de potasiu.

Poziția și intensitatea relativă a benzilor de absorbție mai importante sint trecute în tabelul 2.

Atribuirea benzilor la diferite moduri de vibrații a fost efectuată folosind datele din literatură. Astfel benzile de la 3210 și 3130 cm^{-1} se datoresc vibrațiilor $\nu\text{N}-\text{H}$ ale anilinei legate direct la crom. Poziția acestor benzi față de cea a anilinei libere, necoordinate arată că legătura $\text{Cr}-\text{N}$ (cu anilină) are un caracter covalent.

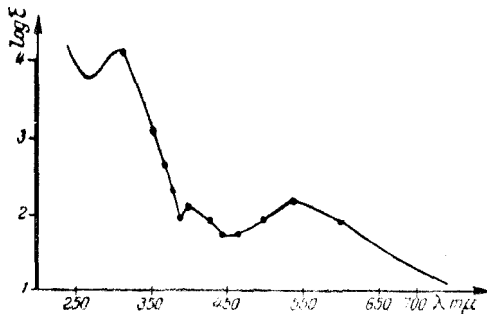


Fig. 1. Spectrul de absorbție al rhodanilatului de amoniu.

Comparînd spectrele IR ale $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ studiate de M. Chamberlain și J. C. Bailar [14] precum și de Y. Fujita și colaboratorii [15] cu spectrul rhodanilatului de amoniu, se poate constata, că vibrațiile de valență $\nu\text{C} \equiv \text{N}$ și $\nu\text{C}-\text{S}$ ale grupării NCS legate în complex au aproximativ aceleași valori, efectul de coordinare influențînd într-o măsură mică poziția benzilor corespunzătoare.

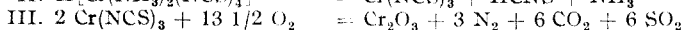
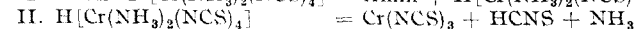
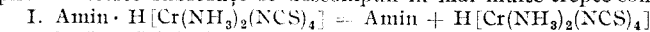
Prin comparație cu spectrele tiocianato-complecșilor cromici, se poate constata că legătura dintre Cr și NCS se formează prin intermediul atomului de azot.

Noi rhodanilați cu N³ baze organice

| Nr. crt. | Formula | Greut. mol. | Randa- ment în g (%) | Caracterizare | Solubilitate mol/lit | Analiză | |
|----------|--------------------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------|
| | | | | | | Calculat | Găsit |
| 1 | 2-Amino-piridină. HRo. | 565,7 | 4,2 75 | Prisme roșii-violacee | $1,09 \cdot 10^{-3}$ | Cr 9,19 S 22,62 | 9,23 22,59 |
| 2 | Piridină. HRo | 550,6 | 4,9 89 | Table roșii-violacee neuniforme | $1,41 \cdot 10^{-4}$ | Cr 9,45 N 17,39 | 9,53 17,28 |
| 3 | 2,6-Lutidină. HRo | 578,7 | 4,2 72 | Prisme roșii-violacee | $8,9 \cdot 10^{-3}$ | Cr 8,98 S 26,31 | 9,09 26,64 |
| 4 | Chinoleină. RHo | 600,7 | 4,9 81 | Table roșii-violacee | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | Cr 8,65 S 21,32 | 8,70 21,68 |
| 5 | o-oxi-Chinoleină. HRo | 616,7 | 3,75 60 | Lamele subțiri | $7,9 \cdot 10^{-4}$ | Cr 8,74 S 20,79 | 8,43 21,10 |
| 6 | o-Fenantrolină. HRo | 651,8 | 5,2 80 | Table neuniforme, roșii | $2,9 \cdot 10^{-4}$ | Cr 8,06 S 19,67 | 7,98 19,24 |
| 7 | N-dimetil-p-fenilen- diamină. HRo | 618,7 | 5,2 84 | Lamele subțiri, roșii | $8,7 \cdot 10^{-4}$ | Cr 8,40 S 20,69 | 8,62 20,94 |
| 8 | 2,4,6-Collidină. HRo | 592,7 | 4,5 76 | Prisme roșii violacee | $7,9 \cdot 10^{-4}$ | Cr 8,77 S 21,92 | 8,87 21,63 |
| 9 | Picolină. HRo | 564,7 | 4,2 74 | Prisme subțiri, roșii | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | Cr 9,21 S 23,44 | 9,24 23,70 |
| 10 | Trimetilamină. HRo | 530,7 | 4,7 88 | Prisme roșii | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | Cr 9,80 N 18,47 | 9,82 18,23 |
| 11 | Etilamină. HRo | 516,6 | 3,5 67 | Prisme roșii | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | Cr 10,07 N 18,97 | 9,98 18,90 |
| 12 | Dietilamină. HRo | 544,7 | 4,2 77 | Prisme subțiri, roșii | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | Cr 9,54 N 17,90 | 9,59 17,79 |
| 13 | Morfolină. HRo | 558,7 | 2,8 50 | Lamele subțiri, roșii | $3,1 \cdot 10^{-3}$ | Cr 9,31 N 17,50 | 9,41 17,33 |
| 14 | Chinaldină. HRo | 614,7 | 4,9 80 | Lamele subțiri, roșii | $7,8 \cdot 10^{-4}$ | Cr 8,46 S 20,84 | 8,44 20,71 |

Măsurători termogravimetrice.

Studiul termogravimetric al sării lui Reinecke și al derivaților cu N-baze organice arată că prin piroliză aceste substanțe se descompun în mai multe trepte conform schemei următoare :



Acidul Reinecke liber fiind o substanță foarte instabilă nu poate fi pus în evidență cu ajutorul termogramelor. Lipsa coturilor pe termogramele respective corespunzătoare acestui produs intermediar lăbil arată că $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ se transformă spontan în $\text{Cr}(\text{NCS})_3$.

În majoritatea cazurilor examinate între 320–350°C apare $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ în funcție de natura componentului aminic din sfera exterioră de coordinare.

Termogramele rhodanilaților cu N-baze organice au un aspect asemănător cu cel al reineckaților respectivi. Primul cot pe termogramele rhodanilaților reprezentate în figura 3 corespunde formării $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, anilină. Valorile calculate pentru $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ nu coincid așa de bine cu punctul de inflexiune al curbei ca în cazul reineckaților N-bazelor.

Tabel 2

Benzile de absorbție în IR ale $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{anilină})(\text{NCS})_4]$

| Denumirea vibrației | Frecvența cm^{-1} |
|--------------------------------|----------------------------|
| $\nu_{\text{N-H}}$ | 3210 (i) |
| | 3125 (i) |
| $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ | 2110 (f.i.) |
| $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1612 (f.i.) |
| δ_{aNH_2} | 1508 (f.i.) |
| δ_{sNH_2} | 1350 (s.) |
| $\delta_{\text{C-N}}$ | 960 (m.) |
| $\nu_{\text{C-S}}$ | 780 (f.i.) |

(f.i. = foarte intens, „i.” intens,

„m” = mediu, „s” = slab)

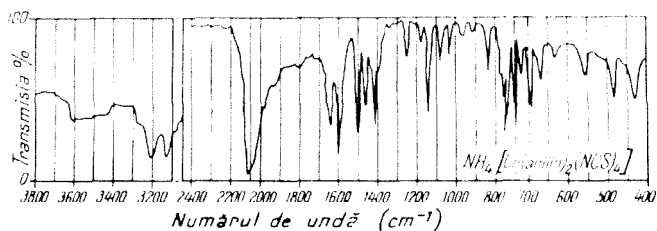


Fig. 2. Spectrul IR al rhodanilatului de amoniu.

Formarea acidului rhodanic liber prin piroliză este foarte puțin probabilă, după cum arată și semnele „i” pe termogramele respective.

Poziția coturilor depinde și de natura aminelor legate în sfera exterioră de coordinare.

Final în jurul temperaturii de 650–700°C se formează un reziduu de culoare verde, constituit din Cr_2O_3 . Cantitatea acestuia din urmă se găsește într-un raport stoichiometric față de rhodanilatul respectiv. După cum rezultă din analiza termogramelor din figura 3, rhodanilații mai sus menționați, ușați la aer nu au pierdere în greutate pînă la 150–200°, în funcție de natura aminei legate, deci nu conțin apă de cristalizare.

Observație. Măsurătorile termogravimetrice s-au efectuat cu o termobalanță obișnuită.

La aceste determinări creșterea temperaturii din cuptor a avut loc liniar. Viteza de încălzire a fost 10°/minut. Cantitatea probelor cîntărite a fost aproximativ 100 mg.

(Intrat în redacție la 13 octombrie 1966)

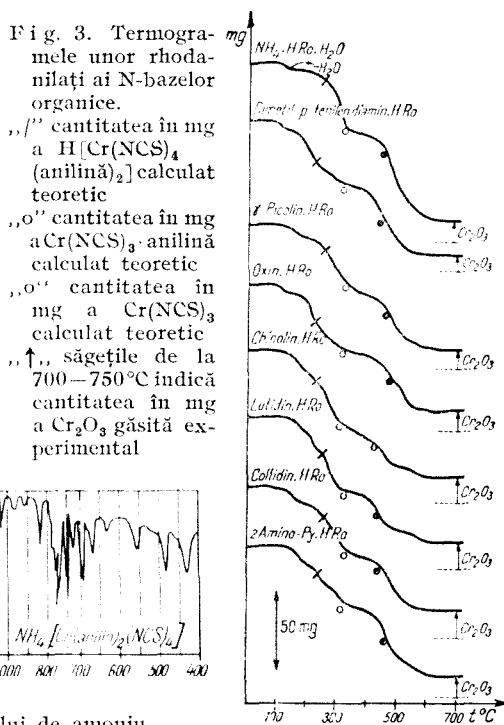


Fig. 3. Termogramele unor rhodanilați ai N-bazelor organice.

„i” cantitatea în mg a $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4]$ (anilină)₂ calculat teoretic

„o” cantitatea în mg a $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ - anilină calculat teoretic

„o” cantitatea în mg a $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ calculat teoretic

„↑”, săgețile de la 700–750°C indică cantitatea în mg a Cr_2O_3 găsită experimental

BIBLIOGRAFIE

1. J. Roessler, Liebigs Ann. Chem. **141**, 189 (1867).
2. R. Ripan, I. Gănescu și Cs. Várhelyi, Rev. roum. chim. **11**, 473 (1966).
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi și I. Gănescu, Rev. roum. chim. **11**, 717 (1966).
4. P. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 4303 (1901).
5. P. Pfeiffer și M. Haimann, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1063 (1903).
6. N. Bjerrum, Z. anorg. Chem. **119**, 179 (1921).
7. A. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **126**, 114 (1863).
8. C. Mahr și W. Denck, Z. analyt. Chem. **149**, 67 (1956).
9. I. L. Bagbanli, *Primenenie tetraiodanodiammin-hromiata ammonia v analiticeskoi himii redkih i feetnih metallov*. Izd. AN Azerb. SSR, Baku, 1961.
10. C. Mahr, Angew. Chem. **53**, 257 (1940).
11. R. Coupechoux, J. Pharm. Chim, **30**, 118 (1939).
12. P. Duquenois și M. Faller, Bull. Soc. chim. France [5], **1**, 998 (1939).
13. P. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2121 (1906).
14. M. Bergmann, J. Biol. Chem. **110**, 476 (1935).
15. G. Boda, Cs. Várhelyi și A. Mostis, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **10**, fasc. 2. 63 (1965).
16. M. Chamberlain și J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6412 (1959).

К ХИМИИ ГЕКСАТИОЦИАНАТО — ХРОМОВОГО ИОНА (V)

*Исследования некоторых новых роданилатов
органических N-оснований*

(Резюме)

Описан новый вариант получения тетрацианоато-дианилинохромата аммония, „роданилата аммония”, исходя из безводного $K_3[Cr(NCS)_6]$ и анилина, без использования какого-либо растворителя.

Получено 14 новых солей типа Амни. $H[Cr(NCS)_4(анилин)_2]$, где „Амни” — этиламин, диэтиламин, триметиламин, пиридин, 2-амино-пиридин, 2,6-лутидин, симколлин, пиколлин, хинолин, изохинолин, о-оксихинолин, о-фенантролин, морфолин и диметила-п-фенилендиамин.

Путем термogravиметрического анализа названных веществ был установлен температурный интервал термической устойчивости и их механизм пиролиза. В случае более летучих аминов выявлено образование $Cr(NCS)_3$, анилина как промежуточного продукта разложения. Определена растворимость роданилатов йодометрическим путем и произведены спектрофотометрические измерения в УФ и ИК областях для разъяснения некоторых структурных проблем.

CONTRIBUTION À LA CHIMIE DE L'ION HEXATHIOCYANATOCHROMIQUE (V)

Etude de certains rhodanylates nouveaux des N-bases organiques

(Résumé)

L'auteur décrit une variante nouvelle de préparation du tétrathio-cyanato-dianilino-chromiate d'ammonium, dit „rhodanylate d'ammonium”, en partant de $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhydre et aniline, sans employer aucun dissolvant.

On a obtenu 14 sels nouveaux du type amine. $H[Cr(NCS)_4(анилин)_2]$, où „амин” — éthylamine, diéthylamine, triméthylamine, pyridine, 2-amido-pyridine, 2,6-lutidine, sim. collidine, picoline, quinoléine, isoquinoléine, o-oxy-quinoléine, o-phénanthroline, morpholine et diméthyl-p-phénylènediamine.

Par l'analyse hermogravimétrique des substances ci-dessus on a établi l'intervalle de température de stabilité thermique et leur mécanisme de pyrolyse. Dans le cas des amines plus volatiles, on a mis en évidence la formation du $Cr(NCS)_3$ -aniline comme produit intermédiaire de décomposition. On a déterminé la solubilité des rhodanylates par la voie iodométrique et l'on a effectué des mesures spectrophotométriques dans l'UV et l'IR afin de tirer au clair certaines questions de structure.

DETERMINAREA TITANULUI PRIN RETITRAREA EXCESULUI
DE COMPLEXON III CU AZOTAT DE PLUMB ÎN PREZENȚĂ DE
VIOLET DE PIROCATEHINĂ

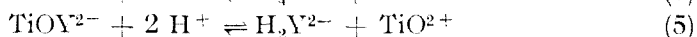
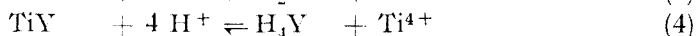
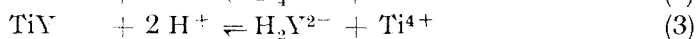
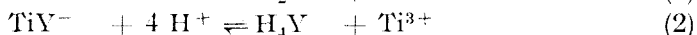
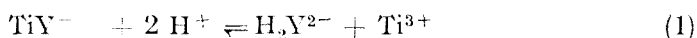
*

IOAN AL. CRIȘAN ȘI VETURIA FLOARE DOMOCOȘ

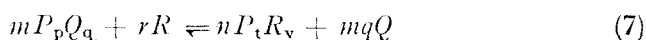
Titanul apare în multe probe de analizat (aliaje, minereuri etc.) și determinarea sa complexometrică este o problemă încă la ordinea zilei cu toate că pînă în prezent s-au dat relativ multe procedee concrete. Astfel, titanul se determină prin titrare directă cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) în mediu de piridină [1] sau în mediu apos în prezență de sulfosalicilat de fier(III) după oxidarea la ion peroxititanic [2] și în prezență de acid salicilic [3] etc. Într-o serie de metode titanul se determină prin retitrarea excesului de complexon III cu soluția unui ion metalic, ca de ex. Zn^{2+} [4-7], Cu^{2+} [8-11], Bi^{3+} [12-14], Tl^{3+} [15], Mg^{2+} [16] etc. Titanul se mai poate determina și prin metode fizico-chimice [17].

În cele de mai jos se prezintă un scurt studiu teoretic asupra condițiilor de lucru și pe această bază, o nouă metodă pentru determinarea titanului.

Pentru a se putea alege corect condițiile determinării complexometrică ale titanului și ținînd cont de faptul că acesta formează mai mulți ioni stabili în soluție, este necesar să se poată calcula condițiile în care pot avea loc următoarele reacții:



Dar toate aceste reacții sînt în fond reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, de tipul:



în cazul căroră s-a demonstrat [18] că la echilibrul lor stoechiometric concentrația reactantului R este:

$$[R] = \sqrt[n]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq} \cdot K_{P_p Q_q}^m}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{P_p Q_q} \cdot K_{P_1 R_1}}} \quad (8)$$

unde β este gradul de transformare al substanței $P_p Q_q$ în reacția (7), c_0 este concentrația analitică inițială a substanței $P_p Q_q$, iar $K_{P_p Q_q}$ și $K_{P_1 R_1}$ sînt constante de stabilitate. Considerînd un grad de descompunere acidă de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$) și 1% ($\beta = 10^{-2}$) (reacțiile 1,3 și 5), respectiv de 99% ($\beta = 0,99$) și 99,9% ($\beta = 0,999$) (reacțiile 2,4 și 6) și acceptînd următoarele valori ale constantelor de stabilitate: $K_{H_2Y^{2-}} = 10^{16,42}$, $K_{H_1Y} = 10^{21,09}$ [19], $K_{TiY} = 10^{17,7}$ [20], $K_{TiY^-} = 10^{1,3}$, $K_{TiOY^{2-}} = 10^{17,3}$ [21], după efectuarea calculelor, se obțin datele trecute în tabelul 1.

Tabel 1

[H⁺] la echilibrul stoechiometric al reacțiilor (1)–(6)

| Reacția | C_0 | β | | | |
|---------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 1–2 | 10^{-1} | $10^{-2,86}$ | $10^{-1,84}$ | $10^{-0,60}$ | $10^{-0,35}$ |
| | 10^{-2} | $10^{-3,36}$ | $10^{-2,36}$ | $10^{-0,85}$ | $10^{-0,60}$ |
| | 10^{-3} | $10^{-3,86}$ | $10^{-2,86}$ | $10^{-1,10}$ | $10^{-0,85}$ |
| 3–4 | 10^{-1} | $10^{-1,06}$ | $10^{-0,06}$ | $10^{0,12}$ | $10^{0,55}$ |
| | 10^{-2} | $10^{-1,56}$ | $10^{-0,56}$ | $10^{0,07}$ | $10^{0,30}$ |
| | 10^{-3} | $10^{-2,06}$ | $10^{-1,06}$ | $10^{-1,4}$ | $10^{0,05}$ |
| 5–6 | 10^{-1} | $10^{-3,06}$ | $10^{-2,06}$ | $10^{-0,69}$ | $10^{-0,49}$ |
| | 10^{-2} | $10^{-2,56}$ | $10^{-2,56}$ | $10^{-0,22}$ | $10^{-0,69}$ |
| | 10^{-3} | $10^{-4,06}$ | $10^{-3,06}$ | $10^{-1,19}$ | $10^{-0,99}$ |

Datele din tabelul 1 arată că descompunerea celor trei etilendiamin-tetraacetați începe deja în mediu slab acid sau acid ($\text{pH} = 3-4$ pentru TiY^- , $\text{pH} = 1-2$ pentru TiY și $\text{pH} = 3-4$ pentru TiOY^{2-}), dar descompunerea lor totală este posibilă doar în mediu puternic acid (la $\text{pH} < 1$). În consecință, pentru a evita erorile de titrare, este bine ca titrarea complexometrică a titanului (indiferent sub ce formă se află în soluție) să se efectueze la $\text{pH} > 4$. Încercările noastre experimentale au arătat că această concluzie se confirmă și se obțin rezultate satisfăcătoare, cînd se lucrează la $\text{pH} = 5-6$. Pe această bază s-a instituit următorul procedeu pentru determinarea titanului.

Modul de lucru. Soluția ce conține 3–15 mg titan (Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiO^{2+}) se tratează cu un exces dintr-o soluție de complexon III 0,02 M, se fierbe 3–5 minute, se răcește la temperatura camerei, se aduce la $\text{pH} = 5,5$ cu o soluție de urotropină 10%, i se adaugă 3–5 picături soluție de violet de pirocatechină 0,01%, și se retitreză excesul de complexon III cu o soluție de azotat de plumb 0,02 M pînă la virajul net al indicatorului.

În tabelul 2 se dau rezultatele obținute cu acest procedeu la determinarea titanului dintr-o serie de probe sintetice. S-a lucrat cu o soluție de titan(III).

Tabel 2

| mg titan | | |
|----------|-------|-----------|
| luat | aflat | diferență |
| 3,58 | 3,58 | ±0,00 |
| 4,30 | 4,33 | +0,03 |
| 5,02 | 5,01 | -0,01 |
| 5,73 | 5,79 | +0,06 |
| 6,45 | 6,43 | -0,02 |
| 7,17 | 7,17 | 0,00 |
| 7,88 | 7,96 | +0,08 |
| 8,60 | 8,78 | +0,18 |
| 9,32 | 9,34 | +0,02 |
| 10,03 | 10,01 | -0,02 |
| 10,75 | 10,84 | +0,09 |
| 11,47 | 11,57 | -0,10 |
| 12,18 | 12,09 | -0,09 |
| 12,80 | 12,89 | +0,09 |

Datele din tabelul 2 arată că se obțin rezultate satisfăcătoare, iar metoda propusă are avantajul că nu necesită nici oxidarea Ti^{3+} la Ti^{4+} , nici folosirea unor reducători pentru menținerea Ti^{3+} în soluție, așa cum se procedează în unele metode cunoscute. Mai mult, metoda dă rezultate corecte chiar și în cazul în care titanul ar fi parțial sau total hidrolizat la TiO^{2+} .

(Intrat în redacție la 26 octombrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Pribil, Z. Šir, Chem. Listy, **49**, 679 (1955).
2. W. Lieber, Zement. Kalk. Gips, **9**, 216 (1956).
3. W. Lieber, Z. analyt. Chem., **177**, 429 (1960).
4. Ia. I. Ciulkov, Zavodskaya Lab., **26**, 272 (1960).
5. I. Sajó, Magyar. Kém. Folyóirat, **60**, 331 (1954).
6. I. Sajó, *Komplexometria*, Ed. II, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962, pag. 192.
7. Z. Šir, R. Pribil, Chem. Listy, **50**, 221 (1956).
8. D. H. Wilkins, Anal. Chim. Acta, **20**, 113 (1959).
9. E. Lassner, R. Scharf, Chemist-Analyst, **51**, 49 (1962).
10. L. E. Hibbs, D. H. Wilkins, Talanta **2**, 16 (1959).
11. E. Lassner, R. Scharf, Chemist-Analyst, **50**, 69 (1961).
12. B. Bieber, Z. Vecera, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 2081 (1961).
13. R. Pribil, Osterr. Chemiker-Ztg., **64**, 334 (1963).
14. R. Pribil, V. Vesely, Talanta, **10**, 383 (1963).
15. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, Chemist-Analyst, **46**, 92 (1957).
16. F. Vydra, R. Pribil, J. Körbl, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2623 (1959).
17. L. Giuffrè, F. M. Capizzi, Ann. Chimica, **49**, 1834 (1959).

18. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, *Chemia*, **8**, (2), 113, (1963); Chem. Abstr. **61**, 11600 e(1964); Chem. Zentr. **1966**, 3—0447.
19. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956.
20. M. Blumer, I. M. Kolthoff, *Experientia*, **8**, 138 (1952).
21. R. L. Pecsok, E. P. Maverick, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 358 (1954).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ПЕРЕТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА III НИТРАТОМ СВИНЦА В ПРИСУТСТВИИ ФИОЛЕТОВОГО ПИРОКАТЕХИНА

(Резюме)

В работе даётся новый метод определения титана перетитрованием избытка комплексона III раствором свинца (II) в присутствии фиолетового пирокатехина при pH 5,5. Метод имеет то преимущество, что не нуждается ни в окислении титана (III) до титана (IV) или до пероксититанового иона, ни в использовании восстановителей для сохранения титана (III) в растворе. Получаются правильные результаты и в случае, если титан был бы частично или полностью гидролизован до иона TiO^{2+} .

DÉTERMINATION DU TITANE PAR RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON III À L'AIDE DE L'AZOTATE DE PLOMB EN PRÉSENCE DE VIOLET DE PYROCATÉCHINE

(Résumé)

Les auteurs exposent une nouvelle méthode de détermination du titane par retitrage de l'excès de complexon III à l'aide d'une solution de plomb(II) en présence de violet de pyrocatechine au pH 5,5. La méthode présente l'avantage de n'exiger ni l'oxydation du titane(III) au titane(IV) ou à l'ion peroxytitanique, ni l'emploi de réducteurs pour maintenir le titane(III) en solution. On obtient des résultats corrects même dans le cas où le titane serait partiellement ou totalement hydrolysé à l'ion TiO^{2+} .

O NOUĂ INSTALAȚIE DE LABORATOR PENTRU OBTINEREA CLORURII DE VINIL ÎN CATALIZĂ HETEROGENĂ

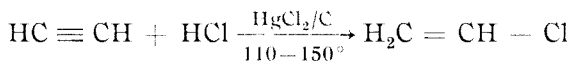
Notă de laborator

de

ANDREI BENKŐ, LADISLAU SZOTYORI, FRANCISC KACSÓ

Scopul inițial, de a introduce lucrări noi de laborator la disciplina „Cataliza organică”, cu aspecte educative și instructive complexe ne-a determinat să concepem o instalație nouă de laborator, aptă pentru studiul principalelor parametre de reacție a unor procese chimice din domeniul catalizei heterogene.

Instalația construită în atelierele Universității „Babeș-Bolyai” a fost adaptată pentru studiul procesului de obținere a clorurii de vinil pe baza reacției de adiție a acidului clorhidric la acetilenă, la temperaturi cuprinse între 110–150°C, în prezența clorurii mercurice depusă pe cărbune activ.



Descrierea instalației. Instalația pentru obținerea clorurii de vinil în cataliza heterogenă este redată în fig. 1 și se compune din: vase spălătoare 1, 2, 3 și 17; regulatori de presiune 4 și 16; turnuri de uscare cu CaCl₂ 5 și 15; reometre 6 și 6'; vas pentru amestecarea gazelor 7; reactorul 12 cu sistem de încălzire alcătuit din rezervor pentru solvent 9, manta de încălzire 12', refrigerent ascendent 13, baie de parafină 10 menținută la temperatură constantă cu ajutorul unui sistem de termoreglare 11; vas de captare 18; două vase pentru titrări în vederea luării probelor 20 și 20'; o pipetă gradată 8 și în fine patru robinete cu trei căi notate cu literele *a*, *b*, *c* și *d*.

Întreaga instalație a fost montată pe un panou din stiplex transparent 80 × 100 cm. Pentru o aranjare logică la dimensiuni cât mai reduse, părțile instalației au fost fixate pe ambele fețe ale panoului, fiind astfel asigurată atât comanda cât și controlul sigur și comod al întregii instalații în funcționare. Acest aranjament prezintă avantaje și pentru protecția muncii, vasul pentru amestecarea gazelor, reactorul încălzit precum și conductele de evacuare a gazelor nereacționate aflându-se în spatele panoului. Părțile instalației au fost confecționate exclusiv din sticlă ceea ce ne-a permis o urmărire continuă a procesului în toate fazele lui.

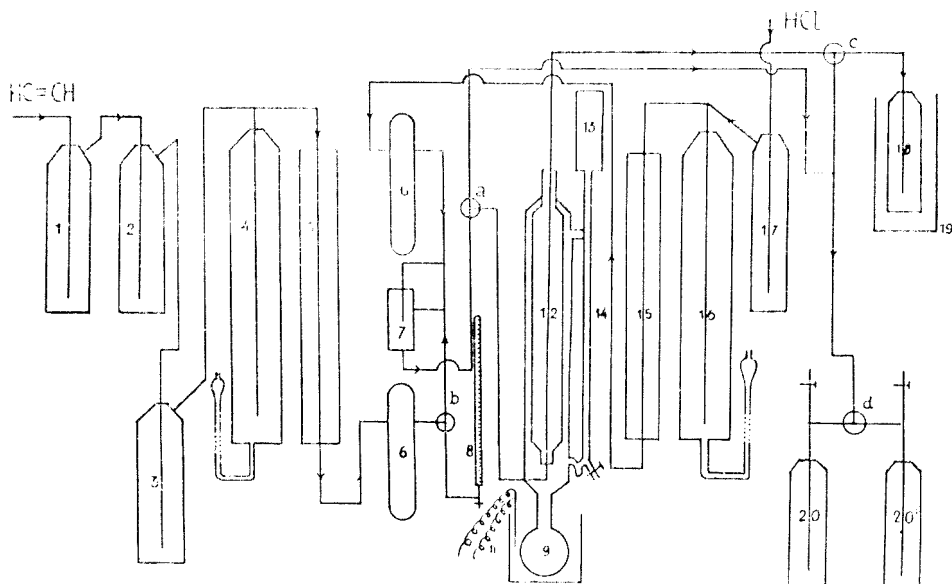


Fig. 1.

Modul de funcționare. Prin conectarea la rețea a sistemului de termoreglare (reșou electric 600 W, releu electromagnetic Heju 10 A, termometru de contact 100--200°C, baie de parafină) solvenul din balonul 9 este încălzit pînă la fierbere. Vaporii, urcîndu-se în mantaua reactorului 12, îl încălzesc pe acesta în mod uniform și constant, trecînd apoi în refrigerentul 13 răcit cu apă, condensîndu-se. Solvenul condensat prin sifonul 14 ajunge din nou în balon.

Menținerea reactorului umplut cu catalizator la temperaturi riguros constante este o condiție necesară pentru păstrarea condițiilor staționare optime, adsorbția acidului clorhidric fiind sensibil influențat chiar de variații mici de temperaturi (1--3°C). Notăm că încercările noastre de a menține temperatura primului nostru reactor cu ajutorul unei rezistențe electrice, termo-cuplu sau termometru de contact și releu electromagnetic, nu a dat rezultat, echilibrul termic fiind în continuu deranjat.

Prin reactorul încălzit la temperatura dorită se trece un curent de HCl în vederea saturării catalizatorului, urmat apoi de amestecul de gaz acid clorhidric — acetilenă purificat și uscat în prealabil. Vitezele componentelor inițiali cu care intră la omogenizare sînt reglate cu ajutorul regulatorilor de presiune și indicate de reometrele 6 și 6', calibrate în prealabil după cum va fi descris în partea experimentală.

Produsul de reacție, împreună cu gazele nereacționate, trece prin vasul de captare 18 răcit cu gheața carbonică în acetonă la -60°C. Clorura de vinil este astfel captată în stare lichidă.

Construcția aparatului permite determinarea gradului de conversie a acetilenii în clorură de vinil în orice moment al funcționării.

Partea experimentală.

A. În vederea calibrării reometrului 6, robinetul *b* se închide către vasul de amestecare și se deschide către pipeta gradată 8. Prin vasele spălătoare 1, 2, 3 se trece un curent de acetilenă. Cu ajutorul regulatorului de presiune se stabilesc diferite debite de gaz indicate de denivelările corespunzătoare a lichidului din reometru. Aceste debite sînt determinate cu ajutorul pipetei gradate după cum urmează:

În pipetă se picură cîteva picături de soluție de săpun. Se măsoară timpul de ascensiune a peliculelor formate în partea inferioară a pipetei la poziții diferite a lichidului din regulatorul de presiune. Se calculează debitul de acetilenă pentru aceste poziții trasînd apoi curba de etalonare a reometrului 6. După etalonarea reometrului curentul de acetilenă se oprește.

B. În vederea etalonării reometrului 6' pentru acid clorhidric, robinetul *a* se închide către reactorul 12 și se deschide către robinetul *d*. Robinetul *c* se închide de asemenea către robinetul *d*. La aceste poziții ale robinetelor, acidul clorhidric trecut prin vasul de spălare 17, regulator de presiune 16, tub de uscare 15, reometru 6', amestecător de gaze 7 este condus în unul din vasele pentru luarea probelor 20. În celălalt vas 20' se introduce 20 ml soluție NaOH *n*/10 cu cîteva picături de fenolftaleină. După umplerea întregului sistem cu HCl prin schimbarea robinetului *d* se trece curentul de HCl prin acest vas. Se măsoară timpul de decolorare a soluției pentru un nivel dat din regulator de presiune 16 calculînd viteza corespunzătoare denivelării din reometru. Repetînd aceste operații pentru diferite nivele din regulatorul de presiune 16, pe baza datelor obținute se trasează curba de etalonare a reometrului 6' pentru HCl.

Timpul de contact *T.C.* indicat de literatură pentru această reacție este 82 sec. Viteza volumetrică *V.V.*, respectiv debitul total de gaz sînt calculate pe baza formulelor

$$V.V. = \frac{1}{T.C.} \cdot 3600$$

$$V.V. = \frac{V \text{ total}}{\text{volum catalizator}} .$$

V total se împarte în așa fel ca V_{HCl} să fie în exces de 15% față de $V_{C_2H_2}$ în amestecul gazos.

Valorile obținute pentru V_{HCl} și $V_{C_2H_2}$ sînt atinse prin reglarea corespunzătoare a nivelelor de lichid din regulatoarele de presiune. Gazele componente intră în amestecătorul de gaze cu aceste viteze și sînt conduse mai departe în cuptorul 12. După un interval de 20–30' minute gazele provenite din cuptor sînt trecute periodic prin vasele pentru analiză 20 sau 20' și se determină conținutul lor în acid clorhidric prin titrări după cum s-a arătat mai sus.

Din datele obținute la titrări înainte și după contactare se calculează gradul de conversie a acetilenei în clorură de vinil conform formulei

$$\alpha = \frac{V' - V''}{V'}$$

în care

V' = volumul acidului clorhidric înainte de contactare în ml/min.

V'' = volumul acidului clorhidric după contactare în ml/min.

(Intrat în redacție la 10 martie 1966)

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛОВОГО ХЛОРИДА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

(Р е з ю м е)

В работе описана установка, созданная и изготовленная на химическом факультете Клужского университета им. Бабеша-Бойан, для получения винилового хлорида в гетерогенном катализе. Данная установка даёт возможность изучения главных параметров реакций, позволяя точное регулирование температуры в зоне реакции, а также определение концентраций для начальных компонентов и для конечного продукта в любой момент функционирования.

OBTENTION DU CHLORURE DE VINYLE DANS LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

(R é s u m é)

Les auteurs de l'article décrivent une installation conçue et confectionnée à la Faculté de chimie de l'Université Babeş-Bolyai de Cluj, pour l'obtention du chlorure de vinyle dans la catalyse hétérogène. Cette installation permet d'étudier les principaux paramètres des réactions, car elle rend possibles le réglage exact de la température dans la zone de réaction ainsi que les déterminations des concentrations par les composants initiaux et le produit final, à tout moment de son fonctionnement.

STUDIU POLAROGRAFIC ASUPRA UNOR COMPLECȘI COBALT(III)-AMINICI

de

NICOLAE CALU, CSABA VÁRHELYI și HILDA KUHAREK

Complecșii cobalt(III)-aminici au constituit obiectul a mai multor cercetări polarografice [1—10], în care s-au examinat o serie de factori care influențează procesul de reducere, cum ar fi: pH-ul soluției, prezența substanțelor capilar-active, substituirea liganzilor din ionii complecși etc. Totodată pe cale polarografică se pot stabili constantele de disociere și numărul de coordinare al ionilor complecși.

În general, complecșii cobaltici sus amintiți prezintă două trepte polarografice. Prima dintre acestea, situată la valori mici de potențiale, corespunde reducerii Co^{III} din ionul complex la Co^{II} . Cea de a doua, situată mai aproape de treapta soluției de bază, corespunde reducerii Co^{II} la Co^0 .

Printre concluziile desprinse din lucrările citate este și aceea că potențialul de semipalier al primei trepte polarografice, poate constitui un criteriu de apreciere a stabilității acestor complecși cobalt(III)-aminici.

Cercetările noastre efectuate pe mai mulți complecși monoacidopentamin- și diacidotetramin-cobaltici, urmăresc influența pH-ului soluției și natura liganzilor asupra procesului de reducere, comportarea unor izomeri de poziție și altele.

Partea experimentală.

Sinteza complecșilor monoacidopentamin-cobaltici.

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNH}_3]\text{Cl}_2$, forma *cis*: s-a obținut după metoda lui S. M. Jørgensen [11], din prazeo-clorură de cobalt și amoniac 10%.

Produsul de culoare roșie a fost recristalizat din apă.

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \text{ piridină}]\text{Cl}_2$: s-a preparat după metoda lui M. Vogel [12] în soluție apoasă din prazeo-clorură de cobalt și piridină, la temperatura camerei. Substanța a cristalizat din soluție după o ședere de 4—5 zile.

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta\text{-picolină}]\text{Cl}_2$ și $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\gamma\text{-picolină}]\text{Cl}_2$, izomeri de poziție: au fost obținuți de Cs. Várhelyi și colaboratorii [13] printr-o reacție analogă celei lui M. Vogel [12], din $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2\text{Cl}]$ forma *trans*, cu un exces de β - respectiv γ -picolină. Substanțele de culoare roșie au fost recristalizate din apă la 60—80° C.

Sinteza complexelor diacido-tetramin-cobaltici.

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$: s-a obținut în soluții apoase din $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ și Na_2CO_3 , luate în raport stoichiometric [14].

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{oxalat}]\text{Cl}$: s-a preparat din $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ și acid oxalic mol la mol. Soluția apoasă a fost încălzită pînă la încetarea degajării bioxidului de carbon. Din soluția concentrată a cristalizat complexul respectiv de culoare roșie-violacee [15].

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{malonat}]\text{Cl}$: o sinteză analogă celei precedente. S-a folosit acid malonic [16].

$[\text{Coec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: („ec” = etilendiimino-bisacetilacetonă) s-a preparat după metoda lui G. T. Morgan și D. M. Smith [17] din neelectrolitul $[\text{Co}(\text{ec}(\text{H}_2\text{O})_2)]$ prin oxidare cu H_2O_2 în prezență de NH_3 și NH_4Cl . Din soluția apoasă concentrată au precipitat cristale aciculare galbene.

$[\text{Coec}(\text{piridină})_2]\text{Cl}$: s-a preparat din $[\text{Coec}(\text{H}_2\text{O})_2]$ și piridină prin oxidare cu H_2O_2 . Din soluția brună astfel obținută a cristalizat complexul respectiv sub forma unor cristale renloedrice [18].

$[\text{Coec}(\beta\text{-picolină})_2]\text{Cl}$ și $[\text{Coec}(\gamma\text{-picolină})_2]\text{Cl}$, izomeri de poziție: au fost obținuți printr-o sinteză analogă celei de mai sus, folosind β -, respectiv γ -picolină, precum și clorhidrații acestor baze [19]. Pentru verificarea purității acestor complecși s-a determinat conținutul lor în cobalt pe cale complexometrică, folosind murexid ca indicator.

Determinări polarografice.

Complecșii sintetizați au fost analizați polarografic în domeniul de concentrație $1,25 - 5 \cdot 10^{-4}$ M, iar ca soluție de bază s-a folosit LiCl $5 \cdot 10^{-2}$ M și totodată o soluție tampon Britton-Robinson. Caracteristicile capilare: $m = 4,29$ mg. s^{-1} și $t = 2,48''$.

Potențialele sînt date în raport cu electrodul saturat de calomel.

a) Analiza unor trepte polarografice.

În fig. 1 se prezintă treptele polarografice, ce reprezintă reducerea Co^{III} la Co^{II} în cazul ionilor complecși:

„1” $[\text{Co}(\text{en})_2\text{oxalat}]^+$

„2” $[\text{Coec}(\text{NH}_3)_2]^+$

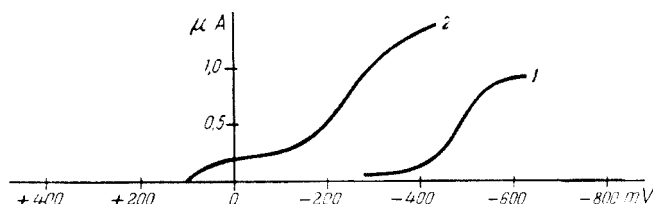


Fig. 1. Treptele polarografice ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) ale ionilor complecși:

1. $[\text{Co}(\text{en})_2\text{oxalat}]^+$ — conc. $5 \cdot 10^{-4}$ M

2. $[\text{Coec}(\text{NH}_3)_2]^+$ — conc. $1,25 \cdot 10^{-4}$ M

Cele două trepte polarografice sînt, în continuare, analizate. Astfel, în fig. 2 se arată dependența curentului de difuziune față de concentrație, în domeniul $1 - 5 \cdot 10^{-4}$ M. Se constată o dependență lineară a curentului de difuziune față de concentrația ionilor complecși sus-menționați.

Pentru a stabili gradul de reversibilitate al proceselor de electrod, în cazul treptelor polarografice din fig. 1, s-a folosit așa-numita analiza logaritmică a treptelor polarografice după J. Tom e ș [20]. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Se constată o abatere a valorilor obținute experimental față de cele teoretice, ceea ce arată un anumit grad de ireversibilitate în cazul treptelor analizate.

b) *Influența pH-ului asupra $E_{1/2}$*

În fig. 3 se prezintă variația potențialului de semipalier ($E_{1/2}$) în domeniul de pH 2–12, în cazul ionilor complecși:

„1” $[\text{Co(en)}_2 \text{oxalat}]^+$

„2” $[\text{Co(en)}_2 \text{CO}_3]^+$

„3” $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$

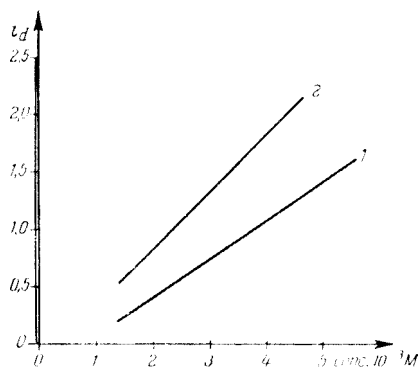


Fig. 2. Variația curentului de difuziune (i_d) în funcție de concentrație:

1. $[\text{Co(en)}_2 \text{oxalat}]^+$
2. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$

Tabel 1

| Ionul complex | Valoarea inversă a pantei obținute din reprezentarea $\log \frac{i}{i_d - i}$ în funcție de E_c | | |
|-------------------------------------|---|---------|----------|
| | Experimental | | Teoretic |
| | în tampon Britton-Robinson | în LiCl | |
| $[\text{Co(ec)}_2 \text{oxalat}]^+$ | 0,070 | 0,070 | 0,059 |
| $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$ | 0,073 | 0,075 | 0,059 |

Determinările au fost efectuate în soluții tampon Britton-Robinson. Se constată, pe fiecare curbă din fig. 3, valori minime ale potențialului de semipalier într-un anumit domeniu de pH — rezultate asemănătoare cu cele ale altor cercetări [10].

Trebuie remarcată, însă, variația potențialului de semipalier în cazul ionului $[\text{Co(en)}_2\text{CO}_3]^+$ (curba 2 din fig. 3), ale cărui valori ating un maxim la pH 5 și apoi scad sensibil odată cu scăderea pH-ului soluției. Fenomenul

se datorește probabil schimbării naturii complexului pe baza unui proces de protonizare a ligandului carbonat, urmat de o labilizare și înlocuirea acestui ligand cu două molecule de apă, când rezultă ionul $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+3}$.

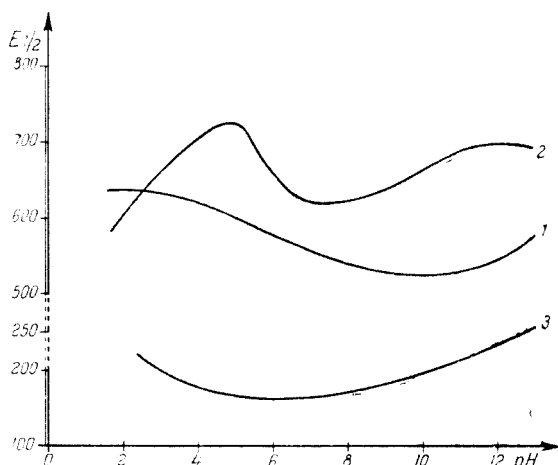


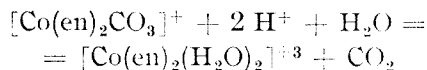
Fig. 3. Variația potențialului de semipalier în funcție de pH-ul soluției de bază :

1. $[\text{Co}(\text{en}) \text{oxalat}]^+ - \text{conc. } 2,5 \cdot 10^{-4}$
2. $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{CO}_3]^+ - \text{conc. } 1,125 \cdot 10^{-4}$
3. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^+ - \text{conc. } 2,5 \cdot 10^{-4}$

În acest sens, în fig. 4, se prezintă variația pH-ului la acidularea cu HNO_3 a unor soluții ce conțineau complexul $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$.

Măsurătorile au fost efectuate pe sisteme stabilizate în timp.

Din curba dată în fig. 4, rezultă un consum mare de protoni până la raportul 2 moli HNO_3 : 1 mol $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$, ca urmare a procesului chimic redat prin ecuația :



c) *Influența naturii ligandului asupra $E_{1/2}$.*

În tabelul 2 sînt prezentate valorile potențialelor de semipalier ale treptelor înregistrate la reducerea polarografică a trei serii de complecși monoacidopentamin- și diacidotetramin-cobaltici.

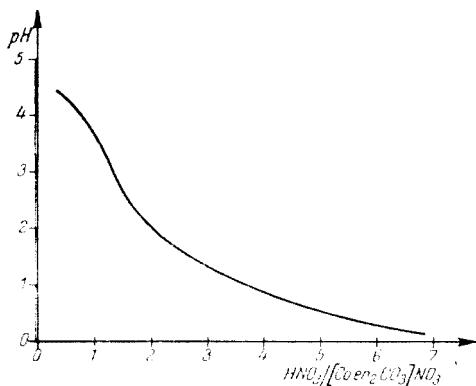


Fig. 4. Variația pH-ului la acidularea cu HNO_3 a complexului $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$ (conc. $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Tabel 2

| Seria | Ionul complex | $E'_{1/2}$ V ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) | $E'_{1/2}$ V ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$) |
|-------|--|--|---|
| 1 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+ \text{-trans}$ | -0,68 | -1,30 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ | -0,67 | -1,34 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{oxalat}]^+$ | -0,55 | -1,28 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{malonat}]^+$ | -0,58 | -1,27 |
| 2 | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNH}_3]^{++}$ | -0,43 | -1,34 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Clpiridină}]^{++}$ | -0,024 | -1,30 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta\text{-picolină}]^{++}$ | -0,09 | -1,30 |
| | $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\gamma\text{-picolină}]^{++}$ | <0,0 | -1,30 |
| 3 | $[\text{Co}(\text{ec}(\text{NH}_3)_2)]^+$ | -0,23 | -1,59 |
| | $[\text{Co}(\text{ec}(\text{piridină})_2)]^+$ | -0,20 | -1,64 |
| | $[\text{Co}(\text{ec}(\beta\text{picolină})_2)]^+$ | -0,20 | -1,62 |
| | $[\text{Co}(\text{ec}(\gamma\text{picolină})_2)]^+$ | -0,20 | -1,56 |

Din datele trecute în tabelul 2, privind potențialele de semipalier ale primei trepte polarografice, se constată următoarele:

— Ionii complecși din prima serie prezintă o stabilitate relativ mare la reducere — potențialele de semipalier fiind cuprinse între $-0,55$ și $-0,68$ V.

— Ionii complecși din seria a doua, în care un ligand de clor din $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ a fost substituit cu o amină, prezintă o stabilitate mai mică la reducere — potențialele de semipalier fiind cuprinse între 0 și $-0,43$ V. De asemenea, potențialul de semipalier este evident influențat de natura aminei care a substituit ligandul clor. În seria: NH_3 , piridină, β și γ -picolină, scade stabilitatea la reducere.

— Ionii complecși din seria a treia, în care etilendiamina a fost substituită cu ligandul tetradentat etilendiimino-bisacetilacetonă, prezintă o stabilitate relativ mică la reducere, potențialele de semipalier fiind în jur de $-0,2$ V. În acest caz, natura aminelor: NH_3 , piridină, β - și γ -picolină nu mai influențează în mod evident potențialul de semipalier.

De altă parte, din datele privind potențialele de semipalier ale celei de-a doua trepte rezultă:

— Ionii complecși cu etilendiamină au potențialul de semipalier în jur de $-1,3$ V.

— Ionii complecși cu etilendiimino-bisacetilacetonă au potențialul de semipalier în jur de $-1,6$ V.

J. B. Willis și colaboratorii [1] consideră că după reducerea în prima treaptă, ionul complex se transformă în $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, iar treapta a doua corespunde reducerii acvoionului rezultat — potențialul de semipalier fiind același pentru diferiți complecși: $-1,28$ V.

Rezultatele noastre experimentale nu confirmă această interpretare.

Concluzii.

— Procesul de reducere polarografică a ionilor complecși studiați este influențat de pH-ul soluției, concluzie desprinsă și din lucrările citate.

— Ionul complex $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ se transformă, în mediu acid, într-un diacvocomplex $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+3}$, fenomen sesizat în procesul de reducere polarografică.

— În cazul ionului complex $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNH}_3]^{+2}$, substituirea amoniacului cu piridină, β - și γ -picolină, are ca efect o scădere treptată a valorii potențialului de semipalier al primei trepte ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) de la $-0,43$ V până la 0 V.

În acest caz, potențialele de semipalier ale izomerilor de poziție $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\beta\text{-picolină}]^{+2}$ și $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}\gamma\text{-picolină}]^{+2}$ prezintă valori întrucîtva diferite.

— În cazul ionului complex $[\text{Co}(\text{ec}(\text{NH}_3)_2)]^+$, substituirea amoniacului cu piridină, β - și γ -picolină, nu influențează sensibil valoarea potențialului de semipalier al primei trepte de reducere — valoarea acestuia fiind $-0,2$ V. De aceea, izomerii de poziție $[\text{Co}(\text{ec}(\beta\text{-picolină})_2)]^+$ și $[\text{Co}(\text{ec}(\gamma\text{-picolină})_2)]^+$ nu pot fi decelați în acest mod.

— Potențialul de semipalier al primei trepte de reducere $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$, poate fi considerat ca o măsură a stabilității ionului complex.

— Valorile potențialelor de semipalier în cazul celei de-a doua trepte polarografice $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$ se grupează la ionii complecși cu etilendiamină în jur de $-1,3$ V, pe cînd la cei cu ligandul tetradentat etilendiimino-bisacetilacetonă („ec”) în jur de $-1,6$ V.

(Intrat în redacție la 8 octombrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. J. B. Willis, J. A. Friend și D. P. Mellor, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1680 (1945).
2. H. A. Laitinen, J. C. Bailar jr., H. F. Holtzclaw și J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2999 (1948).
3. H. F. Holtzclaw și Jr. D. P. Sheetz, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1821 (1951).
4. H. A. Laitinen și P. Kivalo, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2198 (1953).
5. H. A. Laitinen, A. J. Franck și P. Kivalo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2865 (1953).
6. H. F. Holtzclaw și Jr. D. P. Sheetz, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3053 (1953).
7. E. A. Maximuc și G. S. Ghinsburg, *Zhur. obschei Khim.*, **26**, 1572 (1956).
8. L. Kékedy și Á. Szurkos, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **2**, 1 (1957).
9. A. A. Visek, *Proceedings of the VI-th International Conference on Coordination Chemistry* Ed. by Th. Kieschner, Mc Millen Comp., New-York, 1961, p. 590.
10. R. Ralea, D. Giurgiu și Gh. Burlacu, *Studii și Cercetări Ști., Chim. Fil. Iași*, **14**, (1) 75 (1963).
11. S. M. Jørgensen, *J. prakt. Chem.*, (2), **41**, 440 (1890).
12. M. Vogel, *Dissertation*, Zürich, 1905, p. 10.

13. Cs. Várhelyi, F. Mánok și J. Mostis, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **11**, fasc. I. 93 (1966).
14. S. M. Jørgensen, Z. anorg. Chem., **11**, 416 (1896).
15. A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **386**, 1 (1912).
16. J. Duff, J. Chem. Soc., **119**, 385 (1921).
17. G. T. Morgan și D. M. Smith, J. chem. Soc (London) **127**, 2030 (1925).
18. R. Ripan, Cs. Várhelyi și J. Csorvási, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **12**, 191 (1961).
19. R. Ripan, Cs. Várhelyi și A. Nyeső, Z. anorg. Chem. **341**, 103 (1965).
20. J. Tomes, Coll. Czech. Chem. Comm. **9**, 12, (1937).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОБАЛЬТ-(III)-АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

(Резюме)

Изучен процесс полярографического восстановления моноацидо-пентамин- и диацидо-тетрамин-кобальтовых комплексов в зависимости от pH раствора и от природы лигандов, а также поведение некоторых изомеров положения.

При определениях, касающихся влияния pH раствора на восстановительный процесс, отмечено превращение комплексного иона $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ в кислотной среде в диаквокомплекс $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$.

Замещение аммиака из комплексного иона $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \text{NH}_3]^{+2}$ пиридином, β - и γ -пиколином имеет как эффект постепенное снижение значения потенциала полувольты первой полярографической ступени (CoIII—CoII) от $-0,43\text{в}$ до 0в. В этом случае, потенциалы полувольты изомеров положения $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \beta\text{-пиколин}]^{+2}$ и $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \gamma\text{-пиколин}]^{+2}$ имеют несколько разные значения.

С другой стороны, замещение аммиака из комплексного иона $[\text{Co} \text{ec}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ („ec” = этилендиамин-бисацетилацетон) пиридином, β - и γ -пиколином не влияет чувствительно на значение потенциала полувольты первой ступени восстановления. В этом случае, изомеры положения $[\text{Co} \text{ec}(\beta\text{-пиколин})_2]^+$ и $[\text{Co} \text{ec}(\gamma\text{-пиколин})_2]^+$ не могут быть обнаружены, из-за тетрадентатного лиганда.

Потенциал полувольты первой ступени восстановления (CoIII—CoII) можно рассматривать как меру устойчивости комплексного иона.

Значения потенциалов полувольты в случае второй полярографической ступени (CoIII—Co⁰) у комплексных ионов с этилендиаминном группируются около $-1,30\text{в}$, в то время как у ионов с тетрадентатным лигандом „ec” — около $-1,60\text{в}$.

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE COMPLEXES COBALTE (III)-AMINIQUES

(Résumé)

Les auteurs ont étudié le processus de réduction polarographique de complexes mono-acidopentamine- et diacido-tétramine-cobaltiques, en fonction du pH de la solution et de la nature des liants, ainsi que le comportement de certains isomères de position.

Dans les déterminations relatives à l'influence du pH de la solution sur le processus de réduction, on a saisi la transformation du ion complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]^+$ en milieu acide en un diaquo-complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$.

La substitution de pyridine, β - et γ -picoline à l'ammoniaque de l'ion complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNH}_3]^{+2}$ a pour effet une diminution graduelle de valeur du potentiel de demipalier du premier échelon polarographique (CoIII → CoII) de $-0,43\text{V}$ à 0V. Dans ce cas, les potentiels de demipalier des isomères de position $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \gamma\text{-picoline}]^{+2}$ et $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \beta\text{-picoline}]^{+2}$ présentent des valeurs en quelque mesure différentes.

D'autre part, la substitution de la pyridine, β - et γ -picoline à l'ammoniaque de l'ion complexe $[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$ („ee“ – éthylènediimino-bisacétylacétone) n'influence pas sensiblement la valeur du potentiel de demipalier du premier échelon de réduction. Dans ce cas, les isomères de position $[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$ et $[\text{Co}(\beta\text{-picoline})_2]^{2+}$ ne peuvent pas être décelés à cause du liant tétradenté.

Le potentiel de demipalier du premier échelon de réduction ($\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$) peut être considéré comme une mesure de la stabilité de l'ion complexe.

Les valeurs des potentiels de demipalier dans le cas du second échelon polarographique ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$) se groupent, pour les ions complexes à éthylènediamine, autour de $-1,30$ V et, pour les ions à liant tétradenté „ee“, autour de $-1,60$ V.

STUDIUL ASUPRA SULFONAMIDELOR,
BENZAMIDELOR ȘI BENZHIDRAZIDELOR (XXI)
Studiul spectrofotometric al complexelor CuSO_4 cu o-, m-
și p-aminobenzhidrazida

de

CONSTANȚIN G.I. MĂCĂROVICI, membru corespondent al Academiei și VIRGIL BOTA

Într-o notă anterioară [1] s-a arătat că sărurile metalice formează cu o-, m- și p-aminobenzhidrazida, în soluții apoase, complecși cu raport de combinare 1Me : 2Baze, substanțe microcristaline. De asemenea, determinările fotocolorimetrice [1] au arătat că acești complecși există și în soluții apoase diluate. Pentru completarea datelor, am considerat interesant să urmărim și stabilitatea acestor complecși, în special în cazul acelor de tipul $\text{CuSO}_4 \cdot 2(\text{o-}, \text{m-}$ sau $\text{p-ABH})$, precum și cum variază această stabilitate în seria celor trei izomeri ai aminobenzhidrazidei (notată ABH). Pentru aceasta s-a efectuat un studiu spectrofotometric al sistemelor:

- I. CuSO_4 — o-ABH — apă
- II. CuSO_4 — m-ABH — apă
- III. CuSO_4 — p-ABH — apă,

cu ajutorul unui spectrofotometru tip VSU 1, Karl Zeiss.

Partea experimentală. Mai întâi s-au înregistrat spectrele benzhidrazidei (BH) ale o-, m-, p-ABH și, pentru comparație, spectrele benzoatului și ale o-, m-, p-aminobenzoatului de sodiu, toate în soluții apoase.

Deoarece soluțiile apoase ale acestor substanțe sînt incolore, s-au măsurat extincțiile lor în domeniul UV al spectrului, la $\lambda = 220 - 400$ nm. Concentrațiile de lucru ale acestor soluții au fost de $1 \cdot 10^{-4}$ M, la 22 C, iar grosimea stratului de soluție de 1 cm.

În fig. 1 sînt reprezentate curbele de extincție ale BH și ale o-, m- și p-ABH, iar în fig. 2 cele ale benzoatului și aminobenzoatilor de sodiu corespunzători.

Cînd se amestecă soluții apoase de CuSO_4 cu soluțiile apoase ale hidrazidelor studiate, amestecul se colorează în albastru-verzui, ceea ce permite să se efectueze măsurătorile în domeniul vizibil al spectrului. La diluțiile de lucru, soluția de CuSO_4 este aproape incoloră, astfel încît culoarea albastră-verzui a sistemelor studiate se datorește exclusiv combinațiilor complexe.

Ca tehnică de lucru pentru determinarea constantelor de instabilitate s-a folosit metoda seriilor de soluții cu concentrații crescînde ale unuia din componenți, ținîndu-se constantă concentrația generatorului de complex [2]. Măsurătorile s-au efectuat la $\lambda = 450$ nm cu cuva de 3 cm. La toate probele, volumul total a fost de 20 ml.

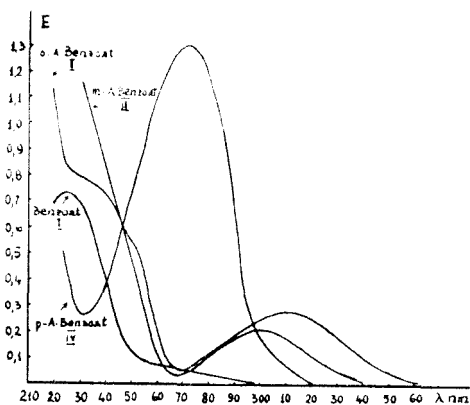


Fig. 1. Curbele de extincție ale hidrazidelor I BH; II o-ABH; III m-ABH; IV p-ABH; V $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

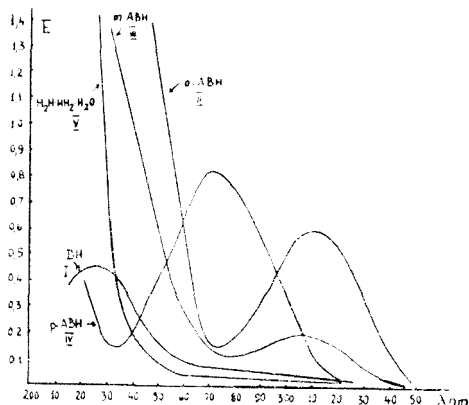


Fig. 2. Curbele de extincție ale aminoazeoților de sodiu I Benzozat; II o-AB; III m-AB; IV p-AB.

S-a lucrat cu o soluție de CuSO_4 1.10^{-2} M și cu soluții de hidrazidă (o-, m- sau p-) 1.10^{-2} M, în soluție de Na_2SO_4 1.10^{-1} M. De fiecare dată s-a completat volumul de 20 ml cu soluție de Na_2SO_4 1.10^{-1} M, pentru a se păstra tăria ionică constantă.

Rezultatele experimentale sînt reprezentate în fig. 3 pentru cele trei sisteme (I, II, III) studiate.

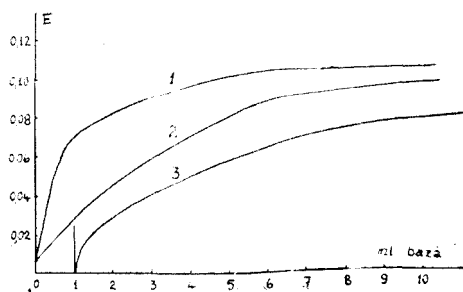
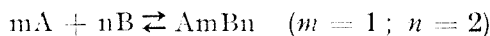


Fig. 3. Curbele extincțiilor amestecurilor CuSO_4 - ligand (generatorul de complex constant) 1. CuSO_4 - o-ABH; 2. CuSO_4 - m-ABH; 3. CuSO_4 - p-ABH.

Curbura de la începutul celor 3 curbe indică prezența unui echilibru în sistemele respective după o reacție de tipul:



Punctele de pe curbe au fost folosite la calcularea constantelor de instabilitate după formula generală [2]:

$$K = \frac{C_1^2 C_2^2 (p-1)}{(C_2^2 - C_1^2 p)}$$

C_1 și C_2 sînt concentrațiile ligandului în cele două probe, $p = \frac{D_1}{D_2}$, iar D_1 și D_2 sînt densitățile optice corespunzătoare.

Rezultatele obținute prin calcul sînt înscrise în tabelul 1.

Tabel 1

| C_1 | C_2 | D_1 | D_2 | p | K | K medie |
|---|---------------------|-------|--------|-------|----------------------|----------------------|
| <i>CuSO₄ - 2(o-aminobenzhidrazidă) - apă</i> | | | | | | |
| $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,084 | 0,1095 | 1,30 | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | $4,95 \cdot 10^{-7}$ |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,092 | 0,1095 | 1,19 | $4,93 \cdot 10^{-7}$ | |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,098 | 0,1095 | 1,117 | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | |
| <i>CuSO₄ - 2(m-aminobenzhidrazidă) - apă</i> | | | | | | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,041 | 0,085 | 2,07 | $1,19 \cdot 10^{-6}$ | $1,90 \cdot 10^{-6}$ |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,050 | 0,085 | 1,7 | $1,94 \cdot 10^{-6}$ | |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,058 | 0,085 | 1,46 | $2,58 \cdot 10^{-6}$ | |
| <i>CuSO₄ - 2(p-aminobenzhidrazidă) - apă</i> | | | | | | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,048 | 0,101 | 2,10 | $1,09 \cdot 10^{-6}$ | $1,61 \cdot 10^{-6}$ |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,063 | 0,101 | 1,60 | $1,64 \cdot 10^{-6}$ | |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,073 | 0,101 | 1,38 | $2,09 \cdot 10^{-6}$ | |

Rezultate și discuții. Examinarea spectrelor de absorbție UV ale aminobenzhidrazidelor arată maxime la: $\lambda = 310$ nm; $E = 0,58$; $\lambda = 302$ nm; $E = 0,19$; $\lambda = 271$ nm; $E = 0,81$ (curba 2, 3, 4, fig. 1) care se datoresc funcției aminice grefate pe ciclul benzenic. Lipsa unui maxim în spectrul BH (fig. 1, curba 1) în această regiune 260–320 nm, cât și existența maximelor în spectrele de absorbție date de soluțiile apoase de săruri de sodiu ale acizilor aminobenzoici (curbele 2, 3, 4, fig. 2) constituie o dovadă în acest sens.

Existența funcției aminice în poziția orto- are ca efect o deplasare a maximumului de absorbție, spre lungimi de undă mai mari — spre vizibil. Deplasarea este mai mică la meta- și para-aminobenzhidrazidă. Ordinea deplasării spre vizibil a maximumului extincției este: $o > m > p$. Aceeași ordine se păstrează și în cazul sărurilor de sodiu ale aminoacizilor corespunzători.

Valorile maxime ale extincțiilor se găsesc în ordinea $p > o > m$ pentru aminobenzhidrazide, ordine menținută și în cazul sărurilor de sodiu ale acizilor o-, m- și p-aminobenzoici. Valoarea maximă a absorbției în cazul p-aminobenzhidrazidei ($E = 0,81$) reprezintă un efect hipercromic ca și în cazul anionului p-aminobenzoic.

Gruparea de atomi $-NH-NH_2$ din moleculă se pare că nu are o influență deosebită asupra absorbției în UV a acestor substanțe, după cum se poate vedea și din reprezentarea extincției în funcție de λ a unei soluții apoase de hidrat de hidrazină (fig. 1, curba 5).

Comparând valorile constantelor de instabilitate determinate pentru complexii studiați, de tipul $[CuSO_4 \cdot 2Bază]$, se observă (tabel 1) că stabilitatea lor este medie ($10^{+6} - 10^{-7}$) și nu diferă mult în funcție de poziția grupării aminice în nucleul benzenic. Stabilitatea cea mai mare o are com-

plexul $[\text{CuSO}_4 \cdot 2(o\text{-ABH})]$. Stabilitățile complexelor de CuSO_4 cu m - și p -ABH sînt foarte apropiate între ele.

S-a încercat să se determine în același fel și constanta de instabilitate a complexului $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{BH}]$ pentru a se constata în ce măsură existența unei funcțiuni aminice pe nucleul benzenic afectează stabilitatea complexelor. Lucrîndu-se cu soluție de benzhidrazidă $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ s-au obținut extincții foarte mici, care nu au permis să se determine valoarea constantei de instabilitate.

(*Înva. în redacție: 9 noiembrie 1966*)

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici și V. Bota, Rev. Chim. Acad. R.P.R. **7**, 1055 (1962).
2. A. K. Babko, *Fiziko-himiceskii analiz kompleksih soedinenii v rastvorah*, Kiev, 1955, p. 101.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОНАМИДОВ, БЕНЗАМИДОВ И БЕНЗИГДРАЗИДОВ (XXI)

Спектрофотометрическое исследование комплексов CuSO_4 с o -, m - и p -аминобензгидразидами

(Резюме)

Рассмотрение абсорбционных спектров в УФ области аминобензгидразидов показывает максимумы при $\lambda = 310 \text{ nm}$; $E = 0,58$; $\lambda = 302 \text{ nm}$; $E = 0,19$; $\lambda = 271 \text{ nm}$; $E = 0,81$ (кривые 2,3,4 рис. 1), которые обуславливаются аминной функцией, пересаженой на бензолное кольцо. Отсутствие максимума в БГ спектре (рис.1, кривая 1) в этой области 260—320 nm, а также существование максимумов в абсорбционных спектрах, данных водными растворами натриевых солей аминобензойных кислот (кривые 2, 3, 6, рис.2) являются доказательством в этом смысле.

Существование аминной функции в положении орто-имеет как эффект перемещение абсорбционного максимума к большим длинам волны — к видимой области. Перемещение меньше у мета- и пара-аминобензгидразида. Порядок перемещения к видимой области максимума экстинкции следующий: $o > m > p$. Тот же самый порядок сохраняется и в случае натриевых солей соответствующих аминокислот.

Максимальные значения экстинкций находятся в порядке $p > o > m$, для аминобензгидразидов, — порядок, который сохраняется и в случае натриевых солей o -, m - и p -аминобензойных кислот. Максимальное значение абсорбции в случае p -аминобензгидразида ($E = 0,81$) является гиперхромическим эффектом, как и в случае p -аминобензойного аниона.

Группа $-\text{NH}-\text{NH}_2$ атомов молекулы кажется, что не имеет особого влияния на абсорбцию в УФ области этих веществ, так, как можно это заметить и из изображения экстинкции в зависимости от λ водного раствора гидрата гидразида (рис. 1, кривая 5).

При сравнении констант неустойчивости, определенных для изучаемых комплексов типа $[\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{основание}]$, отмечается (таблица I), что их устойчивость средняя (10^{-6} — 10^{-7}) и много не различается в зависимости от положения аминной группы в бензолном ядре. Наибольшей устойчивостью обладает комплекс $[\text{CuSO}_4 \cdot 2(o\text{-ABH})]$. Устойчивости комплексов CuSO_4 с m - и p -ABH очень близки.

ÜBEK SULPHONAMIDE, BENZAMIDE UND BENZHIDRAZIDE (XXI)

Spektrophotometrische Untersuchung der Komplexbindungen des CuSO_4 mit o-, m- und p-Aminobenzhydraziden

(Z u s a m m e n f a s s u n g)

Die UV-Absorptionsspektren der Aminobenzhydrazide zeigen folgende Maxima bei: $\lambda = 310$ nm, $E = 0,58$; $\lambda = 302$ nm, $E = 0,19$; $\lambda = 271$ nm, $E = 0,81$ (Abb. 1. Kurve 2, 3, 4), die den Aminogruppen des Benzolringes zuzuordnen sind. Einen Beweis für diese Annahme liefern, einerseits das Fehlen im gleichen Gebiet von Absorptionsmaxima im Spektrum des BH (Abb. 1. Kurve 1), andererseits das Vorhandensein solcher im Spektrum wässriger Natriumaminobenzoatlösungen (Abb. 2. Kurve 2,3,4).

Die orthoständige Aminogruppe bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen, also nach dem sichtbaren Gebiet. m- und p-Aminobenzhydrazid zeigen geringere Verschiebungen. Die Reihenfolge dieser Verschiebung ist $o > m > p$, welche auch in der Serie der betreffenden Natriumaminobenzoate besteht.

Die Absorptionsmaxima der Aminobenzhydrazide fallen im Sinne $p > o > m$; dasselbe gilt auch für die Natriumsalze der o-, m- und p-Aminobenzoesäuren. Das Absorptionsmaximum des p-Aminobenzhydrazides ($E = 0,81$) stellt einen Hyperchromeffekt dar, was auch beim p-Aminobenzoesäureanion zu finden ist.

Wahrscheinlich übt die $-\text{NH}-\text{NH}_2$ Gruppe dieser Verbindungen auf die UV-Absorption keinen besonderen Einfluss aus, was auch aus der graphischen Darstellung der Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ einer wässrigen Hydrazinhydratlösung ersichtlich ist (Abb. 1. Kurve 5).

Vergleicht man die Werte der Instabilitätskonstanten der untersuchten Komplexverbindungen der Form $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Basen}]$ (Tabelle 1.) mit einander, kann festgestellt werden, dass diese mittelgross sind (10^{-6} -- 10^{-7}) und nur wenig von der Aminogruppenstellung im Benzolkern abhängen. Die grösste Stabilität zeigt die Verbindung $[\text{CuSO}_4 \cdot 2(o\text{-ABH})]$. Die Komplexverbindungen des CuSO_4 mit m- und p-ABH zeigen ungefähr die gleiche Stabilität.

INFLUENȚA HORMONILOR STEROIZI ANDROGENI-ANABOLIZANȚI ASUPRA ACTIVITĂȚII TRANSAMINAZELOR DIN LEUCOCITELE UMANE IZOLATE

de

EDMUND FELSZEGHY și ALEXANDRU ABRAHAM

Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință Republicană de Chimie, Timișoara, 27–30 iunie 1966

Marea plasticitate și marea diversitate metabolică a leucocitelor este sursa plurifuncționalității lor. Integritatea lor morfo-funcțională este întreținută tocmai de activitatea metabolică intensă. Paralel cu descreșterea acestei activități, pe măsura înaintării în vîrstă, descrește și adaptabilitatea leucocitelor. Seit și Luganova [1] au întreprins în anul 1961 o serie de cercetări, care au dus la concluzia că la om, după tipul metabolismului lor, globulele albe se pot clasifica în două grupe: celule cu metabolism mixt (aerob și anaerob) și celule cu metabolism anaerob. Însă, aprecierea rezultatelor comunicate în literatură prezintă dificultăți mari, din cauza sensibilității extraordinare a leucocitelor, care influențează mult activitatea lor metabolică în condițiile tehnicilor de lucru „in vivo” sau „in vitro”.

În lucrarea de față se prezintă rezultatul studiului avînd ca obiect activitatea glutamicoxalacetictansaminazei (GOT) și glutamicpiruvietransaminazei (GPT), examinate în condiții experimentale de laborator, pe leucocite umane izolate, incubate în mediile corespunzătoare în prezența substratului specific și a unor hormoni steroizi androgeni sau anabolizanți, adăugați în concentrație de 10^{-4} moli. Pentru determinarea activității transaminazelor GOT și GPT am utilizat metoda lui K a p e t a n a k i [2].

Rezultate. Determinările efectuate au arătat că hormonii steroizi anabolizanți-androgeni stimulează activitatea transaminazelor din leucocite: în toate cazurile studiate — utilizînd hormoni androgeni sau hormoni anabolizanți — se constată o creștere apreciabilă, dar cantitativ diferită a ambelor transaminaze GOT și GPT. Această creștere, arătată prin datele tabelului 1, se poate considera că este corelată cu o metabolizare mai intensă a proteinelor, reflectată în stimularea metabolismului intermediar al acizilor aminați.

Tabel 1

**Influența hormonilor steroizi androgeni-anabolizanți asupra activității GOT și GPT
a leucocitelor umane izolate**

| Activitatea: Hormonul | GOT | | GPT | |
|------------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|
| | La martori | Cu hormon | La martori | Cu hormon |
| Testosteronă | 11,706 | 20,455 | 15,453 | 19,323 |
| ± | ±1,433 | ±0,901 | ±1,653 | ±1,538 |
| Numărul determinărilor, n = | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Nortestosteronă, | 12,159 | 19,318 | 16,364 | 25,227 |
| ± | ±1,412 | ±0,74 | ±1,794 | ±1,588 |
| n = | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Fenilpropionat de nortestosteronă, | 6,875 | 12,588 | 18,074 | 24,659 |
| ± | ±0,139 | ±0,879 | ±0,412 | ±0,385 |
| n = | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Androstendionă, | 3,977 | 10,401 | 5,681 | 12,954 |
| ± | ±0,799 | ±1,538 | ±0,114 | ±0,991 |
| n = | 5 | 5 | 5 | 5 |

Rezultatele sînt exprimate în $\mu\text{M/g/h}$ acil piruvic.

Din datele tabelului se poate constata că influența testosteronului este mai pronunțată în cazul glutamicoxalacetictransaminazei. Astfel, acest hormon stimulează activitatea glutamicpiruvictransaminazei cu 25,04% iar pe cea a GOT cu 74,70%. Nortestosteronă mărește activitatea GOT cu 58,80%, iar a GPT cu 54,10%. Androstendionă determină o stimulare în proporție de 127,0% a activității GPT și de 161,50% a activității GOT, față de probele martor. Fenilpropionatul de nortestosteronă mărește activitatea GOT cu 83,0%, iar activitatea GPT cu 36,40%. În majoritatea cazurilor activitatea glutamicoxalacetictransaminazică arată o creștere însemnată mai mare decît activitatea GPT; numai în cazul nortestosteronului, creșterea activității GPT este apropiată (dar totuși mai mică) decît cea a GOT.

Discuții. Reglajul hormonal al diferitelor procese sintetice și funcționale leucocitare pare să aibă un rol important în funcția biologică a acestor celule de însemnătate covârșitoare în mecanismele imunochimice ale organismului.

După Hechter și colaboratorii [3], Dougherty și White [4] și alții [5-7], hormonii corticosuprarenali, ca hidrocortizona, cortizona și 11-dezoxicorticosteronă, au un efect limfocitotoxic, inhibă migrația amoeboïdă a leucocitelor, determină involuția timusului și distrug timocitele. E. A. Pora și colaboratorii [8-9] au arătat că hormonii steroizi, indiferent că ar face parte din cei corticosuprarenali, sexuali, sau anabolizanți, au un efect involutiv asupra timusului, glandă producătoare a timocitelor. Efectul hormonilor sexuali asupra leucogramei a fost studiat de Holban și Săhleanu [10], care au arătat că administrarea de testosteronă produce o scădere a numărului leucocitelor, leucopenia efectuîndu-se pe socoteala limfocitelor.

Rezultatele noastre, confruntate cu aceste date, arată variația metabolismului intermediar al leucocitelor sub acțiunea hormonilor steroizi.

Creșterea activității transaminazice pare să fie în legătură cu stimularea transformării aminoacizilor în cetoacizi, indiciu al degradării proteinelor, provocată de hormoni administrați.

(*Intrat în redacție la 4 octombrie 1966*)

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

1. I. S. Luganova și I. F. Seit. „Bul. Exp. Biol.“, **12**, 57 (1958).
2. K. G. Kapetanaki, „Labor. Dielo“ **3**, 19 (1962).
3. O. Hechter, D. K. Halkerston și J. Eichhorn, *Hormonal Steroide* Ed. L. Martini, A. Peçile, Acad. Press, New-York—London, 1964, vol. I., p. 359.
4. T. F. Dougherty și A. White. „Amer. J. Anat.“ **57**, 81, (1945).
5. A. White, *Mechanism of action of steroid hormones*. Ed. C.A. Villee, L. L. Engel, „Perg. Press.“ Oxford, New-York, London, Paris, 1961.
6. R. N. Stephenson, „J. Pharma. Pharmacol.“ **12**, 411, (1960)
7. E. A. Pora și V. Toma, „Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Biol.“ **9**, 130, (1964), fasc. 2.
8. E. A. Pora, A. Abraham și N. Șildan, „Stud. Cerc. Biochim.“ Acad. R.P.R., **7**, 155 (1964).
9. A. Abraham și E. A. Pora, „Stud. Cerc. Biochim.“ Acad. R.P.R. **8**, 141, (1965).
10. R. Holban și V. Săhleanu, „Stud. Cerc., Endocrin.“ **12**, 77, (1961).

ДЕЙСТВЕНЕ АНДРОГЕННЫХ—АНАБОЛИЗИРУЮЩИХ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ НА АКТИВНОСТЬ ТРАНСАМИНАЗ ИЗ ИЗОЛИРОВАННЫХ ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ ЛЕЙКОЦИТОВ

(Резюме)

Используя метод Капетанаки для определения активности GOT и GPT трансаминаз на изолированных человеческих лейкоцитах, устанавливается, что андрогенные или анаболизирующие стероидные гормоны (тестостерон, нортестерон, фенилпропионат нортестерона и андростендион) стимулируют в разной степени, — но во всех случаях значительной — активность обеих трансаминаз. В согласии с данными, полученными другими авторами, выявившими лимфоцитотоксические, тимолитические и тимокситоксические действия стероидных гормонов (кортикосупраренальных, половых или анаболизирующих), полученный результат рассматривается как показатель деградирования протеинов, которое вызывается введенными гормонами.

L'ACTION DES HORMONES STÉROÏDES ANDROGÈNES-ANABOLISANTES SUR L'ACTIVITÉ DES TRANSAMINASES DES LEUCOCYTES HUMAINS ISOLÉS

(Résumé)

En utilisant la méthode de Kapetanaki pour la détermination de l'activité des transaminases GOT et GPT sur des leucocytes humains isolés, on constate que les hormones stéroïdes androgènes ou anabolisantes (testostérone, nortestestérone, phénylpropionate de nortestestérone et andrestendione) stimulent dans une mesure différente — mais, en tous cas, importante — l'activité des deux transaminases. D'accord avec les données établies par d'autres chercheurs, qui ont mis en évidence des actions lymphocytotoxiques, thymolytiques et thymocytotoxiques des hormones stéroïdes (corticosurrénales, sexuelles ou anabolisantes), le résultat obtenu est interprété comme un indice de la dégradation des protéines, provoquée par les hormones administrées.

DETERMINAREA CROMULUI(VI) CU COMPLEXON III

de
IOAN AL. CRIȘAN și ARNOLD DANIEL

Determinarea complexonometrică a anionilor cu proprietăți redox constituie încă o problemă pentru chimistul analist, cu toate că pînă în prezent s-au dat deja unele metode concrete de analiză. În cazul cromului(VI) s-au instituit pînă în prezent metode de analiză prin precipitarea acestuia sub forma de $BaCrO_4$ și retitrarea excesului de ioni de Ba^{2+} cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată Na_2H_2Y) în prezența unor indicatori potrivit aleși [1, 2], prin reducere în prezența unui exces de complexon III și retitrarea excesului de complexon III cu Mn^{2+} [3, 4] sau Th^{4+} [5], prin reducere cu KJ în prezență de complexon III și fier(III) și titrarea iodului echivalent rezultat și prin reducere cu amalgam de zinc în prezență de complexon III și retitrarea excesului de complexon III cu Mg^{2+} [4].

În lucrarea de față se dau două metode noi pentru determinarea cromului(VI) prin reducere în prezență de complexon III și retitrarea excesului de complexon cu $FeCl_3$ și prin precipitarea $PbCrO_4$ și retitrarea excesului de Pb^{2+} cu complexon III.

1. *Determinarea cromului(VI) prin reducere și retitrarea excesului de complexon III.* La soluția ce conține 1–6 mg CrO_4^{2-} sau 1–8 mg $Cr_2O_7^{2-}$ în 80–100 cm³, se adaugă 5 cm³ soluție tampon de pH = 6 ($CH_3COOH + CH_3COONa$) și un exces cunoscut de soluție de complexon III 0,02 M. În continuare se adaugă 5 cm³ soluție de $NH_2OH \cdot HCl$ 0,02 M, se fierbe 10 minute, se răcește la temperatura camerei, se diluează la 150–200 cm³ și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de $FeCl_3$ 0,02 M în prezență de 0,5–1,0 cm³ soluție de acid sulfosalicilic 5%. În apropierea punctului de echivalență culoarea violetă inițială se deschide mult, iar virajul are loc de la violaceu deschis la roșu și se observă ușor.

În tabelele 1 și 2 se dau rezultatele obținute cu această metodă la titrarea unor serii de soluții sintetice.

Tabel 1

| Proba | mg CrO_4^{2-} | | |
|-------|-----------------|-------|--------|
| | luat | aflat | eroare |
| 1 | 1,05 | 1,06 | +0,01 |
| 2 | 2,10 | 2,08 | -0,02 |
| 3 | 3,15 | 3,14 | -0,01 |
| 4 | 4,20 | 4,22 | +0,02 |
| 5 | 5,25 | 5,23 | -0,02 |

Tabel 2

| Proba | mg $Cr_2O_7^{2-}$ | | |
|-------|-------------------|-------|--------|
| | luat | aflat | eroare |
| 1 | 1,53 | 1,54 | +0,01 |
| 2 | 3,06 | 3,05 | -0,01 |
| 3 | 4,59 | 4,61 | +0,02 |
| 4 | 6,12 | 6,11 | -0,01 |
| 5 | 7,65 | 7,63 | -0,02 |

2. *Determinarea cromului(VI) prin precipitarea $PbCrO_4$ și retrăierea Pb^{2+} cu complexon III.* Pentru a se evita erorile de titrare provenite din precipitarea incompletă sau din solubilizarea parțială a precipitatului format inițial, este necesar să se cunoască pH-ul de început și sfârșit de precipitare al $PbCrO_4$, care se poate calcula cu ajutorul formulei [6]:

$$\gamma_H = \frac{[CrO_4^{2-}]_H}{\frac{S_{PbCrO_4}}{[Pb^{2+}]}} \quad (1)$$

unde: $[CrO_4^{2-}]_H$ este concentrația analitică a ionilor CrO_4^{2-} din soluția în contact cu $PbCrO_4$, S_{PbCrO_4} este produsul de solubilitate al $PbCrO_4$ și care are valoarea $1,77 \cdot 10^{-14}$ [7], iar γ_H este o funcție de repartiție [6]. Considerînd pentru pH-ul de început de precipitare:

$$[CrO_4^{2-}]_H = C_0 \quad (2)$$

$$[Pb^{2+}] = 2 \cdot C_0 \quad (3)$$

și pH-ul de sfârșit de precipitare:

$$[CrO_4^{2-}]_H = 10^{-3} \cdot C_0 \quad (4)$$

$$[Pb^{2+}] = C_0, \quad (5)$$

după efectuarea calculelor se obțin valorile funcției γ_H , iar dintr-un grafic de tipul:

$$\log \gamma_H = f(\text{pH}) \quad (6)$$

se citesc direct valorile pH-ului căutat. Astfel s-au obținut cifrele din tabelul 3. Datele din acest tabel arată că $PbCrO_4$ se poate forma deja în

Tabel 3

| C_0 | Început de precipitare | | Sfârșit de precipitare | |
|-----------|------------------------|------|------------------------|------|
| | γ_H | pH | γ_H | pH |
| 10^{-1} | $1,13 \cdot 10^{12}$ | -5,4 | $5,65 \cdot 10^8$ | -2,1 |
| 10^{-2} | $1,13 \cdot 10^{10}$ | -3,4 | $5,65 \cdot 10^6$ | -0,2 |
| 10^{-3} | $1,13 \cdot 10^8$ | -1,5 | $5,65 \cdot 10^4$ | 2,0 |

mediu foarte puternic acid și că precipită integral la $\text{pH} > 2$. Ținînd cont de acest rezultat, s-a pus la punct următoarea metodă de analiză:

Modul de lucru. La soluția de $\text{pH} > 2$, ce conține 30–50 mg CrO_4^{2-} sau 20–40 mg $Cr_2O_7^{2-}$ în 100 cm³, se adaugă în picături 20 cm³ dintr-o soluție de $Pb(NO_3)_2$ 0,02 M. După fiecare adaos se agită bine soluția cu precipitatul, apoi se lasă să stea câteva minute, final

se filtrează și se spală bine precipitatul cu H_2O dist. de 3-4 ori. La filtrat se adaugă 0,5-1,0 cm^3 soluție de violet de pirocatehină 0,01%, 5 cm^3 soluție de urotropină 10% și se retitrează excesul de Pb^{2+} cu o soluție de complexon III 0,02 până la trecerea culorii la slab albăstrui, apoi se mai adaugă 2-3 cm^3 soluție de urotropină și se conduce titrarea până la virajul net al culorii la galben.

În tabelele 4 și 5 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unor serii de soluții sintetice.

Tabel 4

| Proba | mg CrO_4^{2-} | | |
|-------|-----------------|-------|--------|
| | luat | aflat | eroare |
| 1 | 33,74 | 33,75 | -0,01 |
| 2 | 37,96 | 37,99 | +0,03 |
| 3 | 42,18 | 42,09 | -0,09 |
| 4 | 46,40 | 46,44 | +0,04 |
| 5 | 50,62 | 50,60 | -0,02 |

Tabel 5

| Proba | mg $Cr_2O_7^{2-}$ | | |
|-------|-------------------|-------|--------|
| | luat | aflat | eroare |
| 1 | 24,47 | 24,45 | -0,02 |
| 2 | 27,53 | 27,53 | -0,03 |
| 3 | 30,59 | 30,60 | +0,01 |
| 4 | 33,65 | 33,67 | +0,02 |
| 5 | 36,71 | 36,70 | -0,01 |

Observație. Dacă se adaugă urotropina înaintea indicatorului, se observă apariția unei turbureli care provoacă erori în analiză, deci este necesară respectarea ordinii operațiilor menționate.

Datele din tabele arată că metodele prezentate dau rezultate satisfăcătoare și în limita erorilor obișnuite în volumetrie.

(Intrat în redacție la 26 octombrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. K. Isagai, N. Tatehita, Japan Analyst, **4**, 222 (1955); Z. analyt. Chem., **150**, 362 (1956).
2. A. de Sousa, Chemist-Analyst, **50**, 9 (1961).
3. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, Chemist-Analyst, **44**, 33 (1955).
4. I. Dolezal, J. Zyka, Chemist-Analyst, **53**, 68 (1964).
5. D. A. Aikens, C. N. Reilly, Anal. Chem., **34**, 1707 (1962).
6. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Chemia, **8**, (1), 179 (1963); Chem. Abstr., **61**, 10097 d (1964).
7. K. Beck, Z. Elektrochem., **17**, 843 (1911).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) ПРИ ПОМОЩИ КОМПЛЕКСОНА III

(Резюме)

В работе даны два новых метода определения хрома (VI) (хромат или бихромат), а именно путем восстановления хрома (VI) в присутствии комплексона III и перетитрованием избытка комплексона III раствором $FeCl_2$ 0,02 M в присутствии сульфосалициловой кислоты и посредством осаждения хрома (VI) и перетитрованием избытка ионов свинца (II) комплексонем III в присутствии фиолетового пирокатехина. Условия работы были вычислены при помощи кажущегося (условного) продукта растворимости [6].

LA DÉTERMINATION DU CHROME(VI) PAR LE COMPLEXON III

(R é s u m é)

Les auteurs exposent deux méthodes nouvelles pour la détermination du chrome(VI) (chromate ou bichromate), à savoir : par réduction du chrome(VI) en présence de complexon III et retitrage de l'excès de complexon III avec une solution de FeCl_3 0,02 M en présence d'acide sulfosalicylique ; et, d'autre part, par précipitation du chrome(VI) en présence de violet de pyrocatéchine.

Les conditions de travail ont été calculées à l'aide du produit apparent (conditionnel) de solubilité [6].

TITRAREA AMESTECURILOR DE FIER(III), ZINC(II) ȘI CROM(III) CU COMPLEXON III

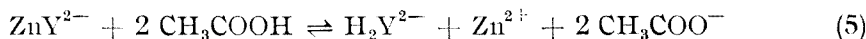
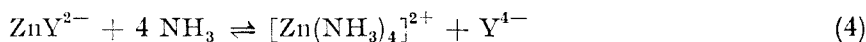
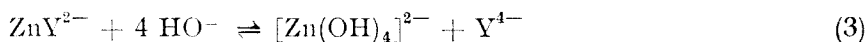
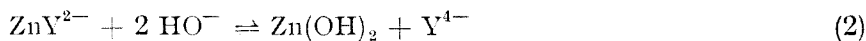
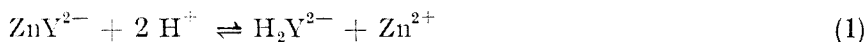
de

IOAN AL. CRIȘAN și LIVIA ȚÎRA

Pentru titrarea complexonometrică a zincului s-au dat multe procedee concrete pînă în prezent, atît pentru soluții pure, cît și pentru determinarea sa din amestecuri de cationi sau pentru titrarea consecutivă a unor amestecuri [1—22].

În lucrarea de față se dă o metodă pentru titrarea unui amestec nestudiat pînă în prezent și anume amestecul de $\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$, obținut la solvirea unui catalizator folosit în industria petrochimică.

Într-o notă anterioară [23] s-a arătat că titrarea Fe^{3+} cu complexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) trebuie efectuată la $\text{pH} = 1$, iar a Cr^{3+} la $\text{pH} > 2$. Pentru a putea stabili condițiile în care trebuie efectuată titrarea consecutivă — pe aceeași probă — a amestecului de $\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$, este necesar să se calculeze și concentrația reactanților neindependenți (H^+ , HO^- , NH_3 și CH_3COOH) care participă la următoarele reacții de descompunere ale etilendiamintetraacetatului de zinc(II) (notat (ZnY^{2-})):



Aplicînd la aceste reacții formulele reacțiilor de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre [24], care în aceste cazuri au forma:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot C_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (6) \quad [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot C_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \cdot (1 - \beta)}} \quad (7)$$

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot C_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{Zn(OH)}_2^{2-}} \cdot (1-\beta)}} \quad (8) \quad [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot C_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}} \cdot (1-\beta)}} \quad (9)$$

și

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{\frac{4 \cdot K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^3 \cdot C_0^3 \cdot \beta^4}{K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot (1-\beta)}} \quad (10)$$

și acceptînd un grad de descompunere al ZnY^{2-} de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$), 1% ($\beta = 10^{-2}$), 99% ($\beta = 0,99$) și 99,9% ($\beta = 0,999$), după efectuarea calculelor se obțin datele trecute în tabelele 1–5. Pentru calcul s-au folosit următoarele constante: $K_{\text{ZnY}^{2-}} = 10^{16,5}$ [25], $K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 10^{16,42}$ [26], $K_{\text{Zn(OH)}_2} = 10^{12,89}$ [27], $K_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} = 10^{12,4}$ [28], $K_{\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}} = 10^{9,58}$ [29], $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10^{4,76}$ [30].

Tabel 1

[H⁺] la echilibrul stoechiometric al reacției (1)

| C_0 | β | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | $10^{-3,46}$ | $10^{-2,46}$ | $10^{-0,89}$ | $10^{-1,04}$ |
| 10^{-2} | $10^{-3,96}$ | $10^{-2,96}$ | $10^{-0,39}$ | $10^{-0,89}$ |
| 10^{-3} | $10^{-4,46}$ | $10^{-3,46}$ | $10^{0,46}$ | $10^{-0,39}$ |

Tabel 2

[HO⁻] la echilibrul stoechiometric al reacției (2)

| C_0 | β | | | |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | $10^{-1,70}$ | $10^{-0,70}$ | $10^{2,30}$ | $10^{2,80}$ |
| 10^{-2} | $10^{-2,20}$ | $10^{-1,20}$ | $10^{1,80}$ | $10^{2,30}$ |
| 10^{-3} | $10^{-2,70}$ | $10^{-1,70}$ | $10^{1,30}$ | $10^{1,80}$ |

Tabel 3

 HO^- la echilibrul stoichiometric al reacției (3)

| C_a | β | | | |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | $10^{-0,75}$ | $10^{-0,23}$ | $10^{1,28}$ | $10^{1,53}$ |
| 10^{-2} | $10^{-0,98}$ | $10^{-0,48}$ | $10^{1,03}$ | $10^{1,28}$ |
| 10^{-3} | $10^{-1,23}$ | $10^{-0,75}$ | $10^{0,78}$ | $10^{1,03}$ |

Tabel 4

 $[\text{NH}_3]$ la echilibrul stoichiometric al reacției (4)

| C_a | β | | | |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | $10^{-0,02}$ | $10^{0,48}$ | $10^{1,98}$ | $10^{2,23}$ |
| 10^{-2} | $10^{-0,27}$ | $10^{0,23}$ | $10^{1,75}$ | $10^{1,98}$ |
| 10^{-3} | $10^{-0,52}$ | $10^{-0,02}$ | $10^{1,48}$ | $10^{1,75}$ |

Tabel 5

 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ la echilibrul stoichiometric al reacției (5)

| C_a | β | | | |
|-----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | 10^{-3} | 10^{-2} | 0,99 | 0,999 |
| 10^{-1} | $10^{-2,40}$ | $10^{-0,40}$ | $10^{4,09}$ | $10^{5,10}$ |
| 10^{-2} | $10^{-3,90}$ | $10^{-1,90}$ | $10^{2,60}$ | $10^{3,60}$ |
| 10^{-3} | $10^{-5,40}$ | $10^{-2,40}$ | $10^{1,10}$ | $10^{2,10}$ |

Tabel 6

| Proba | mg Fe^{3+} | | | mg Zn^{2+} | | | mg Cr^{3+} | | |
|-------|---------------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
| | luat | aflat | eroare | luat | aflat | eroare | luat | aflat | eroare |
| 1 | 2,70 | 2,72 | +0,02 | 3,99 | 4,00 | +0,01 | 0,83 | 0,82 | -0,01 |
| 2 | 5,40 | 5,41 | +0,01 | 6,65 | 6,62 | -0,03 | 1,66 | 1,65 | -0,01 |
| 3 | 8,11 | 8,06 | -0,05 | 9,31 | 9,28 | -0,03 | 2,49 | 2,47 | -0,02 |
| 4 | 10,81 | 10,78 | -0,03 | 11,97 | 12,08 | +0,11 | 3,32 | 3,34 | +0,02 |
| 5 | 13,52 | 13,54 | +0,02 | 14,63 | 14,49 | -0,14 | 4,15 | 4,13 | -0,02 |
| 6 | 6,77 | 6,79 | +0,02 | 19,95 | 19,76 | -0,19 | 4,15 | 4,19 | +0,04 |

Datele din tabele arată următoarele :

— ZnY^{2-} începe să se descompună sub acțiunea unui acid tare deja la $pH < 5$ și este practic total descompus la $pH < 1$;

— descompunerea ZnY^{2-} sub acțiunea bazelor tari începe abia în mediu puternic alcalin, la $pH > 11-12$;

— sub acțiunea amoniacului ZnY^{2-} este numai foarte puțin descompus, totuși este bine ca titrarea Zn^{2+} cu complexon III să nu se facă în mediu de amoniac concentrat ;

— acidul acetic descompune într-o măsură extrem de mică ZnY^{2-} ($\beta = 10^{-3} - 10^{-2}$) deci se poate folosi pentru tamponarea soluțiilor în care se titrează Zn^{2+} cu complexon III.

Pe baza rezultatelor anterioare [24] și a calculurilor de mai sus s-au instituit următoarele procedee pentru titrarea unor amestecuri de cationi cu Zn^{2+} .

1. *Titrarea amestecului $Zn^{2+} + Cr^{3+}$.* Soluția ce conține 3—7 mg Zn^{2+} și 0,5—5,0 mg Cr^{3+} în 100 cm³, se tamponează la $pH = 5-6$ ($CH_3COOH + CH_3COONa$) și se titrează direct Zn^{2+} cu o soluție de complexon III 0,02 M în prezență de câteva picături de soluție alcoolică de PAN (piridil-azo-naftol) 0,1% pînă la virajul culorii de la roz la galben.

În continuare, probei i se adaugă un exces cunoscut din aceeași soluție de complexon III, se fierbe 5 minute, se răcește, apoi se retitrează excesul de complexon III, cu o soluție 0,02 M de $CuSO_4$, în prezența aceluiași indicator, pînă la virajul culorii la roșu violet. Se obține astfel cromul.

2. *Titrarea amestecului $Fe^{3+} + Zn^{2+}$.* Soluția ce conține 2—10 mg Fe^{3+} și 3—10 mg Zn^{2+} în 100 cm³, se aduce la $pH = 1$ cu HCl 0,1 M, apoi se titrează direct Fe^{2+} cu o soluție 0,02 M de complexon III în prezență de 1 cm³ soluție 5% de acid sulfosalicilic, pînă la virajul culorii de la roșu portocaliu la galben verzui.

Soluția se aduce apoi la $pH = 5-6$ ($CH_3COOH + CH_3COONa$) și se titrează în continuare — direct — Zn^{2+} cu aceeași soluție de complexon III în prezența a câteva picături de soluție alcoolică 0,1% de PAN pînă la virajul culorii de la roz la galben.

3. *Titrarea amestecului $Fe^{3+} + Zn^{2+} + Cr^{3+}$.* Soluția ce conține 2—7 mg Fe^{3+} , 3—20 mg Zn^{2+} și 1—5 mg Cr^{3+} în 100 cm³, se aduce la $pH = 1$ cu HCl 0,1 M, apoi se titrează direct Fe^{3+} cu o soluție 0,02 M de complexon III în prezență de 1 cm soluție 5% de acid sulfosalicilic pînă la virajul culorii de la roșu portocaliu la galben verzui.

În continuare, proba se aduce la $pH = 5-6$ ($CH_3COOH + CH_3COONa$) și se titrează direct Zn^{2+} cu aceeași soluție de complexon III în prezența a câteva picături dintr-o soluție alcoolică 0,1% de PAN, pînă la virajul culorii de la roz la galben.

Final se adaugă un exces cunoscut din soluția de complexon III, se fierbe 5 minute, se răcește, apoi se retitreză excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de CuSO_4 în prezență de PAN (adăugat anterior). Se obține astfel cromul.

(Intrat în redacție la 28 octombrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Pribil, *Complexonii în chimia analitică*, Ed. tehnică, București, 1961, pag. 346 (trad. din l. cehă).
2. R. Pribil, *Chem. Listy*, **40**, 382 (1954); *Coll. Czech. Chem. Comm.* **19**, 462 (1954).
3. H. Flaschka, A. M. Amin, *Microchim. Acta*, **1953**, 414.
4. H. Flaschka, *Fette und Seife*, **54**, 267 (1952).
5. O. Borchert, *Chem. Tehn.*, **9**, 419 (1957).
6. H. Flaschka, *Z. analyt. Chem.*, **130**, 332 (1953).
7. H. Flaschka, R. Püschel, *Z. analyt. Chem.*, **149**, 185 (1956).
8. C. Pepin-Donat, *Chim. Anal.*, **40**, 47 (1958).
9. J. K. Sergent, *Metallurgia (Manchester)*, **50**, 252 (1954).
10. I. Dubsky, *Chem. Premysl.*, **9**, 80 (1959).
11. J. Jankovsky, *Z. analyt. Chem.*, **201**, 330 (1964).
12. F. E. Faller, *Z. analyt. Chem.*, **139**, 15 (1953).
13. A. Kovách, *Magy. Kém. Poly.*, **70**, 252 (1964).
14. J. Körbl, R. Pribil, *Chem. Listy*, **51**, 667 (1957).
15. A. M. Amin, M. Y. Farah, *Chemist-Analyst*, **44**, 62 (1955).
16. A. M. Amin, *Chemist-Analyst*, **45**, 95, 101 (1956).
17. G. C. Krijn, G. den Boef, *Anal. Chim. Acta*, **23**, 35 (1960).
18. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst*, **42**, 80 (1953).
19. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst*, **43**, 34 (1954).
20. H. Flaschka, *Chemist-Analyst*, **42**, 84 (1953).
21. R. Fabregas, A. Prieto, C. Garcia, *Chemist-Analyst*, **51**, 77 (1962).
22. A. L. Hensley, J. G. Bergmann, *Anal. Chem.*, **35**, 1318 (1963).
23. C. Liteanu, I. Crișan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Chemia*, **8**, (2), 113 (1963); *Chem. Abstr.* **61**, 11600 e (1964); *Chem. Zentr.* **1966**, 3-0447.
24. C. Liteanu, I. Crișan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Chemia*, **9**, (1), 39 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 14173 d (1964).
25. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 937 (1954).
26. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1798 (1947).
27. N. V. Akselrud, V. B. Spivakovskii, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **25**, 14 (1959).
28. F. Kunschert, *Z. anorg. Chem.*, **41**, 337 (1904).
29. H. Euler, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **36**, 3400 (1903).
30. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*, Ed. IV. Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București, 1964, pag. 668.

ТИТРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА(III), ЦИНКА(II) И ХРОМА(III) КОМПЛЕКСОНОМ III

(Резюме)

На основе вычисления условий работы при помощи общих формул реакций замещения, в работе даны три новых метода титрования смесей цинк (II) + хром (III), железо (III) + цинк (II) + хром (III) комплексоном III, путём последовательного титрования металлических ионов, присутствующих в соответствующем растворе.

TITRAGES DES MÉLANGES DE FER(III), ZINC(II) ET CHROME(III)
AVEC LE COMPLEXON III

(R é s u m é)

Les auteurs exposent, en partant du calcul des conditions de travail à l'aide des formules générales des réactions de substitution, trois méthodes nouvelles pour le titrage des mélanges de zinc (II) + chrome (III), de fer (III) + zinc (II), et de fer (III) + zinc (II) + chrome (III) avec le complexon III, par le titrage successif des ions métalliques présents dans la solution respective.

ERRATUM

| <i>Page</i> | <i>Ligne</i> | <i>Au lieu de:</i> | <i>Lisez:</i> |
|-------------|--------------|--------------------|---|
| 138 | 6 | chrome(VI) | chrome(VI) et retitrage de l'excès d'ions de plomb(II) avec du com- plexon III |

(Chemia I/1967)

43870

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1967

C L U J