

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1967

C L U J

În cel de al XII-lea an de apariție (1967) *Studia Universitatis Babeș—Boiyai* 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—Boiyai* **выходит** следующими сериями:

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

Dans leur XII-me année de publication (1967) les *Studia Universitatis Babeș—Boiyai* comportent les séries suivantes:

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

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1967

C L U J

REDACTOR ȘEF:

Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNCTI:

Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. AL. ROȘCA, membru corespondent al Academiei,
prof. I. URSU, membru corespondent al Academiei

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

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

Redacția:

CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1

Telefon 1--34--50

S U M A R

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, Schnellmethodenanalysen (IX). Analyse von Chromit (Metode rapide de analiză. IX. Analiza cromitului)	7
GHEORGHE MARCU, ALEXANDRU BOTAR, Determinarea constantelor de stabilitate la compuşii de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Sr^{2+} cu acidul acetic prin electroforeză pe hîrtie	11
Ccad. RALUCA RİPAN, COSTA STANISAV, Comportarea termică a polifosfatului hexammincobalt(III)	19
CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, MARIA POPESCU, Determinarea complexometrică a fierului(III) în prezență de mari cantități de aluminiu	25
IOAN VODNĂR, GÉZA J. KULCSÁR, Oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon (VI). Cîteva observații asupra mecanismelor de reacție descrise pînă în prezent	29
ALEXANDRU ȘUTEU, VICTORIA BUZURA, Dozarea colorimetrică a vanadiului folosind ca reactiv p-anisidină	35
MARIA IONESCU, MARIA VĂGĂONESCU, ECATERINA BÖJTHER, Microdozarea halogenilor în halogenitrobenzeni	39
E. FELSZEGHY, E. STOICOVICI, I. LITERAT, P. KRÖBL, MARIA ILIEȘ, L. NAGY, Contribuțiuni la studiul argilelor coloidale din Republica Socialistă România (VII). Bentonita de la Gurasada (Reg. Hunedoara)	41
AUGUSTIN POP, GHEORGHE WEISS, ANA VĂNYOLOS, Echilibre de fază în sistemele ternare lichide apă-fenol-cumen și apă-acetonă-cumen	49
IOAN AL. CRIȘAN, MARIA-IRINA ONIȘOR, RODICA RUSU, ECATERINA GÖRBE, CARMEN LUCIA OPRESCU, Determinarea indiului(III) prin retrarea excesului de complexon III	55
EDMUND FELSZEGHY, VALERIA KOVÁCS, LIVIU FLOCA, Variația acizilor liberi în ficatul și în tegumentul peștilor marini tratați cu hidrocoziona	59
VALER FĂRCĂȘAN, IULIU MESTER, Derivați ai furanului (VI). Derivați monobromurați ai 2-furil(2')-benziazolului	69
VALER FĂRCĂȘAN, ILEANA BALÁZS, FLORICA PAIU, Cromatografia în strat subțire a unor benziazoli	75
GÁBOR BODA, CSABA VÁRHELYI, Spektrophotometrische Untersuchung über die Reinecken der organischen N-Basen (Studiu spectrofotometric asupra sărurilor de tip Reinecke cu diferite N-baze organice)	81
AUGUSTIN POP, PAUL KRÖBL, LIVIU CORMOȘ, GHEORGHINA LENGYEL, Contribuții la studiul activității catalitice a unor sisteme n $SiO_2 \cdot mAl_2O_3 \cdot xH_2O$ în reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen (I)	89
CONSTANTIN GH.MACAROVICI, RODICA MICU-SEMIENIUC, Studiu asupra sulfonamidelor, benzamidelor și benzhidrazidelor (XXII). Studiul fotocolorimetric al complexilor $CuCl_2$ cu o-, m- și p-aminobenzamida	97
ILEANA GANEĂ, RUXANDRA ȚĂRANU, DAN POSTESCU, Despre acțiunea alcoolului o-nitrobenzilic asupra o-fenilendiaminei	105
EUGEN VARGHA, MARGARETA HERMAN, ANTON BALOG, IOSIF HORÁK, Noi derivați peptidici (V). Formarea legăturilor peptidice cu acizi tiazolidin-4-carboxilici	109
ION CĂDARIU, LIVIU ONICIU, EUGENIA SCHMIDT, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (XXXVII). Determinarea constantelor de formare a complecșilor aluminotartrici	117
ATTILA SOÓ, LIVIU ONICIU, MARIA MIHALCA, Contribuții la studiul polarografic al complecșilor bazici de crom	123
IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI, IUDITA MOSTIS, Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție a complecșilor (VI). Acetvizarea ionului $[Co en_2(\gamma-pic)Cl]^{3+}$	127

Akad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, LADISLAU SZOTYORI, Über die α -Dioximin-komplexe der Übergangsmetalle (XXII). Nichtelektrolyte vom Typus $\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}$ mit 1,2-Cyclohexandiondioxim (Despre dioximații metalelor tranziționale. XXII. Noi neelectroliți de tipul $\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}$ cu 1,2-ciclohexandiondioximă)	133
GHEORGHE MARCU, Separarea La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} și Y^{90} de uraniu prin cromatografie pe hirtie impregnată cu silicowolframați	139

Recenzii

John T. Stock, Amperometric Titrations (LADISLAU KÉKEDY).	145
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

КАНДИН ЛИТЯНУ, ИОАН АЛ. КРИШАН, Скоростные методы анализа (IX). Анализ хрома	7
ГЕОРГЕ МАРКУ, АЛЕКСАНДРУ БОТАР, Определение констант устойчивости комплексов UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Sr^{2+} с уксусной кислотой электрофорезом на бумаге.	11
Акад. РАЛУКА РИПАН, КОСТА СТАНИСАВ, Термическое поведение гексаминкобальтового (III) полифосфата	19
КАНДИН ЛИТЯНУ, ИОАН АЛ. КРИШАН, МАРИЯ ПОПЕСКУ, Комплексометрическое определение железа(III) в присутствии большого количества алюминия	25
ИОАН ВОДНАР, ГЕЗА Й. КУЛЧАР, Частичное окисление метана иницированием озоном (VI). Несколько замечаний в связи с механизмами реакции, описанными до настоящего времени	29
АЛЕКСАНДРУ ШУТЕУ, ВИКТОРИА БУЗУРА, Колориметрическое определение ванадия, используя в качестве реагента п-анизидин	35
МАРИЯ ИОНЕСКУ, МАРИЯ ВЭГЭОНЕСКУ, ЕКАТЕРИНА БЕЙТЕ, Микроопределение галогенов из галогеннитробензолов	39
Э. ФЕЛСЕГИ, Е. СТОЙКОВИЧ, Л. ЛИТЕРАТ, П. КРЕБЛ, МАРИЯ ИЛИЕШ, Л. НАДЬ, К исследованию коллоидальных глин Социалистической Республики Румынии (VII). Бентонит из Гурасада (Область Хунедоара)	41
АУГУСТИН ПОП, ГЕОРГЕ ВЕЙСС, АНА ВАНЬОЛОШ, Фазовые равновесия в жидких тройных системах: вода-фенол-кумол и вода-ацетон-кумол.	49
ИОАН АЛ. КРИШАН, МАРИЯ-ИРИНА ОНИШОР, РОДИКА РУСУ, ЕКАТЕРИНА ГЕРБЕ, КАРМЕН-ЛУЧИЯ ОПРЕСКУ, Определение индия(III) перетитрованием избытка комплекса III	55
ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, ВАЛЕРИЯ КОВАЧ, ЛИВИУ ФЛОКА, Изменение содержания свободных аминокислот в печени и коже морских рыб под действием гидрокортизона.	59
ВАЛЕР ФЭРКЭШАН, ЮЛИУ МЕШТЕР, Производные фурана (VI). Монобромированные производные 2-фурила (2')-бензтиазола	69
ВАЛЕР ФЭРКЭШАН, ИЛЯНА БАЛАЖ, ФЛОРИКА ПАЮ, Хроматография некоторых бензтиазолов в тонком слое.	75
ГАБОР БОДА, ЧАБА ВАРХЕИ, Спектрофотометрическое исследование солей типа Рейнеке с различными органическими N-основаниями	81
АУГУСТИН ПОП, ПАУЛ КРЕБЛ, ЛИВИУ КОРМОШ, ГЕОРГИНА ЛЕНДЬЕЛ, К исследованию каталитической деятельности некоторых систем $n\text{SiO}_2$, $m\text{Al}_2\text{O}_3$, $x\text{H}_2\text{O}$ в реакции разложения гидроперекиси кумола (I).	85
КОНСТАНТИН Г. МАКАРОВИЧ, РОДИКА МИКУ-СЕМЕНЮК, Исследование сульфонамидов, бензамидов и бензгидразидов (XXII). Фотоколориметрическое исследование комплексов CuCl_2 с о-, м- и п-аминобензамидом	97
ИЛЯНА ГАНЯ, РУКСАНДРА ЦЭРАНУ, ДАН ПОСТЕСКУ, Относительно действия о-нитробензилового спирта на о-фенилендиамин	105
ЭУДЖЕН ВАРГА, МАРГАРЕТА ХЕРМАН, АНТОН БАЛОГ, ИОСИФ ХОРАК, Новые пептидные производные (V). Образование пептидных связей с тиазолидин-4-карбоксильными кислотами	109
ИОН КЭДАРИУ, ЛИВИУ ОНИЧУ, ЭУДЖЕНИЯ ШМИДТ, Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXVII). Определение констант образования алюминовинционных комплексов.	117
АТТИЛА ШОС, ЛИВИУ ОНИЧУ, МАРИЯ МИХАЛКА, К полярографическому исследованию щелочных комплексов хрома	125

ИОН ЖАКО, ЧАБА ВАРХЕН, ЮДИТА МОШТИШ, Кинетика и механизм реакции замещения комплексов (VI). Аквотизация иона $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic}) \text{Cl}^{2-}]$	127
Акад. РАЛУКА РИПАН, ЧАБА ВАРХЕН, ЛАДИСЛАУ СОТЬОРИ, О α -диоксиматах переходных металлов (XXII). Новые пелектролиты типа $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ с 1,2-циклогександиондиоксимом	133
ГЕОРГЕ МАРКУ, Отделение La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} и Y^{90} от урана хроматографией на бумаге, пропитанной кремневольфраматами	139
Рецензии.	145

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

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, Schnellmethodenanalyse (IX). Analyse von Chromit. GHEORGHE MARCU, ALEXANDRU BOTĂR, Determination of the Stability Constants of UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Sr^{2+} Compounds with Acetic Acid by Paper Electrophoresis	11
Acad. RALUCA RIPAN, COSTA STANISAV, Comportement thermique du polyphosphate hexamine-cobalt (III)	19
CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN, MARIA POPESCU, Complexometric Determination of Iron(III) in the Presence of Great Amounts of Aluminium.	25
IOAN VODNĂR, GÉZA J. KULCSĂR, Partial Oxidation of Methane by Initiation with Ozone (VI). Some Remarks on the Reaction Mechanismus Described up to the Present.	29
ALEXANDRU ȘUTEU, VICTORIA BUZURA, Colorimetric Determination of V_5 Using as Reagent p-Auisidine	35
MARIA IONESCU, MARIA VĂGĂONESCU, ECATERINA BÖJTIE, Microdetermination of the Halogens in Halogen Nitrobenzenes	39
E. FELSZEGHY, E.STOICOVICI, L. LITERAT, P. KRÖBL, MARIA ILIEȘ, L. NAGY, Beiträge zur Untersuchung der aus der Sozialistischen Republik Rumänien stammenden kolloidalen Tone (VII). Das Bentonit von Gurasada (Region Humedoara)	41
AUGUSTIN POP, GHEORGHE WEISS, ANA VĂNYOLOS, Equilibres de phase dans les systèmes ternaires liquides: eau-phénol-cumène et eau-acétone-cumène	49
IOAN AL. CRIȘAN, MARIA-IRINA ONIȘOR, RODICA RUSU, ECATERINA GÖRBE, CARMEN-LUCIA OPRESCU, Determination of Indium(III) by Back-titration of the Excess of Complexon III	55
EDMUND FELSZEGHY, VALERIA KOVÁCS, LIVIU FLOCA, Variation des aminoacides libres dans le foie et le tégument des poissons de mer traités à l'hydrocortisone.	59
VALER FĂRCĂȘAN, IULIU MESTER, Dérivés du furane(VI). Dérivés monobromurés du 2-furyle(2')-benzthiazol.	69
VALER FĂRCĂȘAN, ILEANA BALĂZS, FLORICA PAIU, La chromatographie en couches minces de certains benzthiazols.	75
GĂBOR BODA, CSABA VÁRHELYI, Spektrophotometrische Untersuchung über die Reinecketen der organischen N-Basen	81
AUGUSTIN POP, PAUL KRÖBL, LIVIU CORMOȘ, GHEORGHINA LENGYEL, Contribution à l'étude de l'activité catalytique de systèmes $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de cumène (I)	89
CONSTANTIN GH. MACAROVICI, RODICA MICU SEMENIUC, Études sur les sulfonamides, benzamides et benzhydrazides (XXII). L'étude photocolorimétrique des complexes CuCl_2 avec o-, m- et p-aminobenzamide	97
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, DAN POSTESCU, On the Action of o-Nitrobenzylic Alcohol upon o-Phenylene-diamine.	105
EUGEN VARGHA, MARGARETA HERMAN, ANTON BALOG, IOSIF HORÁK, New Peptide Derivatives (V). Formation of Peptidic Bonds with Thiazolidine-4-Carboxylic Acids	109
ION CĂDĂRIU, LIVIU ONCIU, EUGENIA SCHMIDT, Complexes of Trivalent Metals with Organic Hydroxiacids (XXVII). Determination of the Formation Constants of Alumino-tartric Complexes	117

ATTILA SOÓ, LIVIU ONICIU, MARIA MIHALCA, Contribution à l'étude polarographique des complexes basiques de chrome	123
IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI, IUDITA MOSTIS, Cinétique et mécanisme des réactions de substitution des complexes (VI). Aquotisation de l'ion $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic})\text{Cl}]^{2+}$	127
Akad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, LADISLAU SZOTYORI, Über die α -Dioximin-komplexe der Übergangsmetalle (XXII). Nichtelektrolyte vom Typus $\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}$ mit 1-2-Cyclohexandiondioxim	133
GHEORGHE MARCU, Separation of La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} and Y^{90} from Uranium by Chromatography on Paper Impregnated with Silicotungstates	139
Bücherbesprechung — Books — Livres parus	145

SCHNELLMETHODENANALYSEN (IX)

Analyse von Chromit

CANDIN LITEANU und IOAN AL. CRIŞAN

Bei der Konferenz für Chemie (Iasi, 28–31. Mai 1964) mitgeteilt

Die Analyse der Chromerze wird gegenwärtig durch viele Verfahren ausgeführt, von denen einige auch Komplexon III verwenden [1-2]. Zu diesen zählt auch das Verfahren von Sosin und Strzeszewska [2] das die Bestimmung aller Kationen auf komplexometrische Weise vorschlägt, doch ist dies kompliziert.

In vorliegender Mitteilung wird eine neue und einfache Schnellmethode für die Chromitanalyse gegeben. Die vorgeschlagene Methode stützt sich dabei einerseits auf die Schnellbestimmung des SiO_2 [3], andererseits auf die komplexometrische Bestimmung der Kationen mit Komplexon III (das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) und zwar werden die Fe^{3+} , Al^{3+} und Cr^{3+} Ionen durch Ausfällung global getrennt und dann nach Auflösung nacheinander titriert. Die nach der Abtrennung der dreiwertigen Kationen rückständige Lösung dient für die konsekutive Direktbestimmung von Ca^{2+} und Mg^{2+} [4, 5, 6].

Die Stabilität der Komplexonate der dreiwertigen Kationen ist folgende: $K_{\text{FeY}^-} = 10^{25,1}$, $K_{\text{AlY}^-} = 10^{16,13}$ und $K_{\text{CrY}^-} = 10^{23}$ [7]. Aus diesen Angaben geht hervor, daß obwohl die Stabilität des CrY^- der des FeY^- nahe liegt, die Kationen trotzdem nebeneinander bestimmbar sind, da die Geschwindigkeit der Komplexonatbildung der beiden Kationen verschieden ist. Die Bestimmung der dreiwertigen Kationen kann in derselben Probe, wie folgt, leicht ausgeführt werden [5]: Eisen(III) bestimmt man direkt mit Komplexon III in Gegenwart der Sulfosalzylsäure, bei $\text{pH} = 1-2$, dann das Aluminium mit einem Komplexonüberschuß der bei $\text{pH} > 4$ mit FeCl_3 zurücktitriert wird, und für Chrom zuletzt nochmals wird ein Überschuß von Komplexon III beigesetzt, den man nach kurzem Sieden (in Gegenwart desselben Indikators) wieder mit FeCl_3 zurücktitriert.

Arbeitsvorschrift. Man schließt 0,5 g feingepulvertes Erz, das durch ein 0,09 mm Sieb durchgeht mit wasserfreiem Natriumkarbonat und kalziniertem Borax (Verhältnis 3:2) in einem Platintiegel auf. Die Schmelze wird quantitativ in eine Porzellankapsel mit destilliertem Wasser übertragen.

Das SiO_2 wird folgendermassen bestimmt [4]: zu der zerstoßenen Schmelze wird konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wonach sie auf dem Wasserbad bis trocken eingedampft wird. Weiter fügt man 30 cm³ 10% NH_4Cl -Lösung in Glycerin hinzu (NH_4Cl löst man in Glycerin durch Erhitzen). Danach erhitzt man 5–7 Minuten auf Asbest unter ständigem Rühren bis auf 160–170°C. Nach Abkühlen gibt man 4–5 cm³ konzentrierte Salzsäure und 50 cm³ heißes destilliertes Wasser hinzu, rührt und filtriert durch einen Büchnertrichter mit Blaubandfilterpapier (das Papier wird auch auf die Trichterwände gepreßt) mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe. Man spült 5–6 mal mit einer warmen Salzsäurelösung (5%) und zuletzt mehrere Male mit

kleinen Mengen heißen destillierten Wassers. Das Filterpapier mit dem Siliziumdioxid wird verbraucht, sulfatiert, kalziniert und gewogen, wonach man entweder mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure eindampft, oder mit 5–6 g Gemenge von 12 Teilen Ammoniumfluorid + 1 Teil Ammoniumnitrat + 1 Teil Ammoniumsulfat von neuem kalziniert und wieder wägt. Das SiO_2 kann man aus der Gewichts Differenz errechnen.

Der Rückstand aus dem Platintiegel wird mit Pyrosulfat eingeschmolzen, mit heißem destilliertem Wasser aufgenommen und der filtrierten Lösung zugefügt. Dann wird die ganze Lösung mit Natriumsulfid gekocht, um das in den vorangehenden Operationen gebildete Chromat zu reduzieren (man siedet bis zur vollständigen Entfernung des SO_2). Letzten Endes überführt man Alles in einen Meßkolben. Dem Meßkolben werden aliquote Anteile der Probelösung entnommen denen je 1–2 cm^3 konzentrierter Salpetersäure für die Oxydation des Eisens hinzugefügt werden.

Die dreiwertigen Metalle werden mit verdünnter Ammoniaklösung nach der klassischen Methode ausgefällt; dann wird filtriert. In der Lösung bleiben Ca^{2+} und Mg^{2+} .

Der Niederschlag der das Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxid enthält, wird in verdünnter Salzsäure gelöst; dann bestimmt man folgendermaßen innerhalb derselben Probe das Eisen(III), Aluminium und das Chrom(III):

Eisen wird direkt mit Komplexon III (0,02M) in Gegenwart der Sulfosalizylsäure (1 cm^3 5%) bei pH = 1–2 und bei Zimmertemperatur bestimmt. Der Umschlag des Indikators ist scharf, die Farbe schlägt von orange nach gelbgrün um.

Um das Aluminium bestimmen zu können, wird der Lösung, die nach der Bestimmung des Eisens zurückblieb, eine solche Menge Pufferlösung ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, M/3) hinzugefügt, daß während der Titration der pH-Wert größer als 5 bleibt (pH > 5). Nach 15 Minuten Stehen bei Zimmertemperatur wird ein Überschuß Komplexon III – Lösung beigegeben und noch weitere 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird der Überschuß an Komplexon III mit FeCl_3 titriert (0,02 M Lösung in HCl 0,1 M). Der Umschlag der Farbe des Indikators erstreckt sich von gelbgrün bis rotorange und ist 2–3 Minuten stabil.

Für die Chrombestimmung wird der von der Aluminiumbestimmung rückständigen Lösung ein bekannter Überschuß von Komplexon III beigegeben. Man kocht 5–8 Minuten, kühlt bis auf Zimmertemperatur ab und titriert das überschüssige Komplexon III mit derselben FeCl_3 – Lösung bis zum Farbumschlag von violettgelb nach violettrot zurück. Selbst wenn die Probe 20 mg Chrom enthält, kann ein scharfer Umschlag erzielt werden, wenn man vor der Chrombestimmung nochmals 1 cm^3 Indikatorlösung hinzufügt.

In der Lösung, die Kalzium und Magnesium enthält, wird die Summe dieser durch direkte Titration mit Komplexon III in Gegenwart des Indikators Eriochromschwarz T (nachdem zuerst die Lösung auf pH = 10 mit der Pufferlösung – Ammoniak + Ammoniumchlorid gebracht wurde) bis zum Farbumschlag von rot nach blau bestimmt. Die Ergebnisse werden in MgO ausgedrückt.

Wenn man auch die Bestimmung des CaO beabsichtigt, wird folgendermaßen vorgegangen [6]: In der Lösung die Kalzium und Magnesium enthält, wird zuerst das Kalzium bestimmt. Man titriert das Kalzium mit Komplexon III in Gegenwart von Murexid, bei pH = 13 (mit einer NaOH – Lösung eingestellt), bis zum Farbumschlag von rot nach violett. In der gleichen Probe wird das Magnesium wie folgt bestimmt: die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, kurz gekocht (2–3 Minuten, um das Murexid zu zerstören), gekühlt, mit Ammoniak neutralisiert und bei pH = 10 (Pufferlösung: Ammoniak + Ammoniumchlorid) mit Komplexon III (0,02 M) in Gegenwart von Eriochromschwarz T bis zum Farbumschlag von rot nach blau titriert.

In einer anderen Erzprobe wird die Feuchtigkeit bestimmt. Dazu wird die Probe bei 105°C eine halbe Stunde in der Etuve erhitzt. Die Dauer einer Analyse ist nicht länger als acht Stunden.

In folgender Tabelle werden die Ergebnisse einer Chromitanalyse nach der vorgeschlagenen Methode angeführt.

Tabelle 1

%	Ergebnisse der Chromitanalyse nach der:	
	vorgeschlagenen Methode	gravimetrischen Methode
Fe_2O_3	16,47	16,21
Al_2O_3	20,61	20,58
Cr_2O_3	30,31	30,21
MgO	14,73	14,55
SiO_2	17,29	17,44
Feuchtigkeit	—	0,55

BEMERKUNG. Jedes der Ergebnisse ist das Mittel von 4 Proben.

(Eingegangen am 10. Dezember 1966)

L I T E R A T U R

1. H. Bozon, S. Bozon, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 172; Iu. I. Usatenko, L. J. Mihajlova, Zavodskaya Lab., **21**, 1168 (1955); Iu. I. Usatenko, E. A. Klimkovič, Zavodskaya Lab., **22**, 279 (1956); A. M. Pinus, Zavodskaya Lab., **23**, 662 (1957); I. Sarudi (v. Stetina), Z. analyt. Chem., **163**, 34 (1958); Iu. I. Usatenko, E. A. Klimkovič, Trudy komisii po analitičeskoj chimii, **8**(11), 169(1958); Iu. I. Usatenko, M. A. Vitkina, Zavodskaya Lab., **24**, 1058 (1958); V. P. Karabanova, Zavodskaya Lab., **27**, 852 (1961); G. A. Dean, Analyst, **87**, 754(1962); G. A. Pedan, Zavodskaya Lab., **28**, 564(1962); H. Benneth, K. Marshall, Analyst, **88**, 877 (1963); C. S. Richards, E. C. Boyman, Anal. Chem, **36**, 1790 (1964).
2. Z. Sosin, J. Strzeszewska, Chem. analit. (Warszawa), **9**, 425 (1964); Z. analyt. Chem., **210**, 448 (1965).
3. C. Liteanu, S. Bran, Rev. Roumaine Chim., **11**, 869 (1966).
4. I. Al. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului(III), aluminiului(III) și cromului (III)*, Dissertation, Cluj, 1964.
5. C. Liteanu, I. Crișan, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **12**, 261 (1961).
6. E. Körös, Magy. Kém. Polyóirat, **59**, 137 (1953).
7. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956 S. 7.

METODE RAPIDE DE ANALIZĂ (IX)

Analiza cromitului

(Rezumat)

În lucrare se dă o nouă metodă rapidă pentru analiza cromitului, bazată pe insolubilizarea rapidă și determinarea rapidă a silicei, pe separarea cationilor trivalenti și titrarea lor consecutivă pe aceeași probă cu complexon III și pe titrarea consecutivă a calciului și magneziului din soluția rămasă de la separarea fierului, aluminiului și cromului, cu aceeași soluție de complexon III

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (IX)

Анализ хромита

(Резюме)

В работе описан новый скоростной метод анализа хромита, основанный на скоростной нерастворимости и скоростном определении кремнезема, отделении трёхвалентных катионов и их последовательном титровании на том же образце комплексом III и на последовательном титровании кальция и магния из раствора, который остался после отделения железа, алюминия и хрома, тем же раствором комплексона III.

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE STABILITATE
LA COMPUȘII DE UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Sr^{2+}
CU ACIDUL ACETIC PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE

de

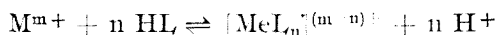
GHEORGHE MARCU și ALEXANDRU BOTAR

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

Într-o lucrare anterioară [1] s-au studiat condițiile de formare a compușilor de uraniu și a unor elemente însoțitoare cu acidul acetic pe baza determinării mobilităților electroforetice. Aceste rezultate au fost utilizate la elaborarea unei metode de separare a uraniului de elementele respective.

În continuarea studiului ne-am propus să determinăm constantele de stabilitate a compușilor ce-i formează UO_2^{2+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Sr^{2+} în mediu de acid acetic folosind ca metodă de lucru electroforeza pe hîrtie. Menționăm că pe această cale s-au determinat constantele de stabilitate la oxalo-wolframați [2], la tartrații de Eu, Pm, Am și Cm [3] și la citrații de Am și Cm [4], metoda dovedindu-se foarte bună și interesantă din punct de vedere experimental, putînd fi asociată cu folosirea de radioizotopi.

Principiul metodei. Formarea compușilor studiați are loc în urma reacției dintre acidul acetic (HL) și ionii respectivi după ecuația generală:



unde constanta de echilibru K' este dată de raportul:

$$K' = \frac{[MeL_n]^{(m-n)+} [H^+]^n}{[Me^{m+}] [HL]^n}$$

În cazul electromigrării pe hîrtie cromatografică suma mobilităților electroforetice (u) a ionilor Me^{m+} și $[MeL_n]^{(m-n)+}$ este dată de relația:

$$u = \frac{u_{Me^{m+}} \cdot [Me^{m+}] + u_{[MeL_n]^{(m-n)+}} \cdot [MeL_n]^{(m-n)+}}{[Me^{m+}] + [MeL_n]^{(m-n)+}}$$

unde: $u_{Me^{m+}}$ — reprezintă migrarea ionilor metalici

$u_{[MeL_n]^{(m-n)+}}$ — reprezintă migrarea compușilor cu HL.

Ținând seama de relația lui R. Con s den, A. H. Gordon și A. P. Martin [5] putem scrie că :

$$\lg \frac{u - u_{Me^{m+}}}{u_{[MeL_n]^{(m-n)-}} - u} = \lg K' + n \lg c + n pH \quad (1)$$

Avînd determinate experimental valorile mobilităților electroforetice ale partenerilor la reacție, și cunoscînd concentrația formatorului de complex, se poate calcula cu ușurință constanta de echilibru. Aplicînd relația :

$$\lg \beta_N = \lg K' + N pK_{HL} \quad (2)$$

care ia în considerare constanta de disociere a acidului acetic, se poate calcula constanta de stabilitate $\lg \beta_N$ a compușilor studiați.

Partea experimentală și rezultatele obținute. Partea experimentală a fost detaliat descrisă în lucrarea anterioară [1].

1. *Studiul formării acetatilor de uranil.* În mediu de acid acetic ionul de uranil participă la o serie de reacții de echilibru [6], formînd în funcție de pH compuși de forma : $UO_2(CH_3COO)^+$; $UO_2(CH_3COO)_2^0$ și $UO_2(CH_3COO)_3^-$. O serie de cercetători au căutat să determine constantele de nestabilitate pentru acești compuși folosind spectrofotometria [7] sau metoda schimbătorilor de ioni [6, 8, 9]. Pentru determinarea constantelor de formare, s-a reprezentat grafic suma mobilităților electroforetice (u) în funcție de pH, după care din dependența : $\lg \frac{u - u_{UO_2}^2 +}{u_{UO_2L_3} - u}$ de pH s-a calculat valoarea pH-ului de formare (fig. 1). Cu ajutorul relațiilor (1) și (2) s-a calculat constanta de stabilitate $\lg \beta_3 = 5,61$. Totodată s-a calculat și valoarea constantei de nestabilitate $pK = 6,39$ și a constantelor de nestabilitate parțiale pk_1 , pk_2 și pk_3 . Din tabelul 1 se observă că valoarea acestora este foarte apropiată de a celor determinate pe alte căi.

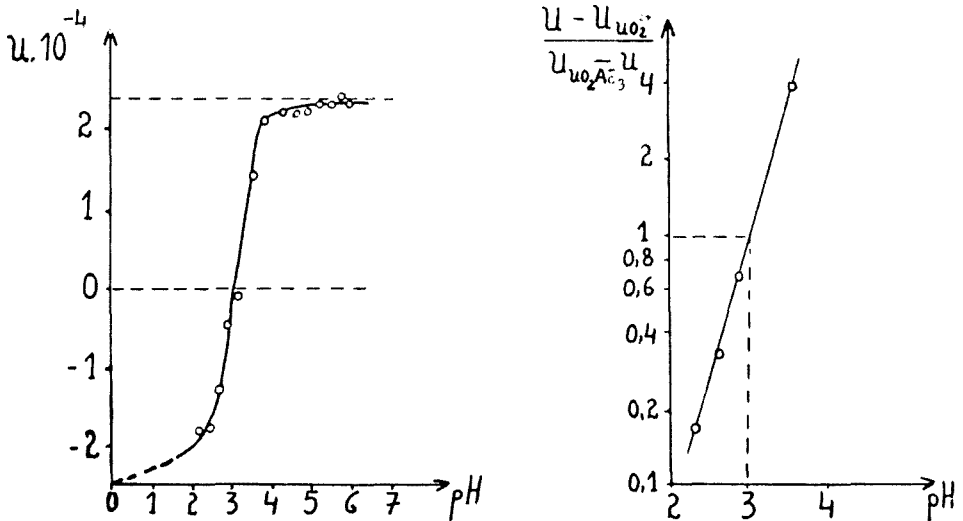


Fig. 1. Formarea acetatilor de uranil.

- a — dependența mobilității electroforetice de pH,
b — determinarea pH-ului de formare.

2. *Studiul formării acetatilor de Ce (III).* Un studiu asupra formării acetatilor de Ce(III) în soluție a fost efectuat de S. Fronac us [10], cu ajutorul schimbătorilor de ioni; el găsește pentru constanta de stabilitate valoarea : $\lg \beta_3 = 3,23$ respectiv pentru $pK = 4,61$. Trecînd la studiul formării

Tabel 1

Valorile constantelor de formare la compuşii de UO_2^{2+} și Ce^{3+}

Ele- men- tul	Metoda folosită	Con- stanta de sta- bilitate $\lg \beta_3$	Constante de nestabilitate				
			pK	pk ₁	pk ₂	pk ₃	K
U(VI)	Electroforeză	5,61	6,39	3,00	2,25	1,14	$4,09 \cdot 10^{-7}$
	Spectrofotome- trie [7]		6,34	2,38	1,98	1,98	
	Schimbători ioni [12, 13]		5,89	2,43	2,23	1,22	
Ce(III)	Schimbători ioni [6]	3,31	6,41	2,73	2,34	1,30	$1,16 \cdot 10^{-5}$
	Electroforeză		4,79	1,98	1,66	1,15	
	Schimbători ioni [4]		3,23	4,61			

acetaților de Ce(III) prin electroforeză pe hîrtie, după ce s-au trasat curbele experimentale (fig. 2) pe baza mobilităților electroforetice, s-a procedat la calcularea constantelor de stabilitate corespunzătoare compuşilor ce-i poate forma Ce(III) în condițiile de lucru: $Ce(CH_3COO)^{2+}$; $Ce(CH_3COO)_2^+$ și $Ce(CH_3COO)_3$. Rezultatele obținute au fost înscrise în tabelul 1 din care se vede că ele concordă cu cele descrise în literatură.

3. Studiul formării acetaților de Y(III). În cazul ytriului A. Sonesson [11] consideră că în soluție există compuși de forma: $Y(CH_3COO)^{2+}$ și $Y(CH_3COO)_2^+$. Aplicînd metoda potențimetrică, stabilește pentru valoarea constantei de stabilitate $\lg \beta_3 = 2,66$. În lucrarea de față, folosind metoda

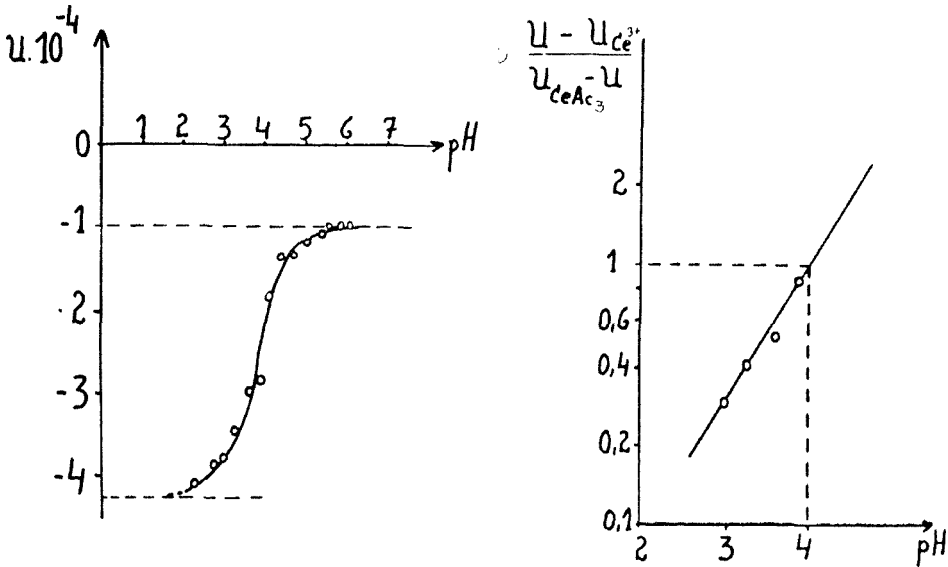


Fig. 2. Formarea acetaților de Ce(III)
 a – dependența mobilităților electroforetice de pH,
 b – determinarea pH-ului de formare.

electroforezei pe hîrtie și marcînd ytriul cu Y^{90} , după ce s-au construit curbele experimentale (fig. 3), s-a calculat constanta de stabilitate $\lg \beta_3 = 3,74$ precum și valorile constantelor parțiale de nestabilitate care sînt redată în tabelul 2.

4. *Studiul formării acetaților de Ni(II)*. Tot lui S. Fronaeus [12] i se datorează și primele lucrări asupra formării acetaților de nichel. Utilizînd schimbători de ioni el stabilește că în cazul nichelului în soluție se află compuși de forma: $Ni(CH_3COO)^+$ și $Ni(CH_3COO)_2$, și calculează valoarea constantei de nestabilitate $pK = 4,36$.

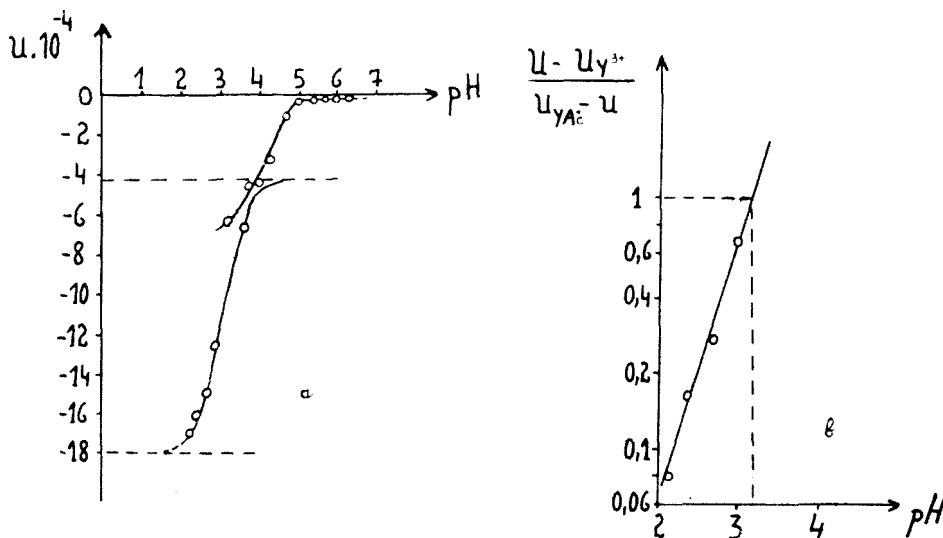


Fig. 3. Formarea acetaților de Y(III).
a – dependența mobilității electroforetice de pH,
b – determinarea pH-ului de formare.

Tabel 2

Valorile constantelor de formare la compușii de Y^{3+} , Ni^{2+} ,

Elementul	Metoda folosită	Constanta de stabilitate $\lg \beta_2$	Constante de nestabilitate			
			pK	pk ₁	pk ₂	K
Ni(II)	Electroforeză Schimbători ioni [8]	3,64	4,63 4,61	2,49	1,87	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Y(III)	Electroforeză Potențiometrie [3]	3,74 2,66	4,26	2,31	1,95	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Cu(II)	Electroforeză Schimbători ioni [9] Potențiometrie [18] Potențiometrie [19]	3,54 3,20	4,46 4,61 4,41	2,55	1,91	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Sr(II)	Electroforeză Solubilitate [10]	2,14	3,86 4,64	2,20	1,66	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Din datele din tabelul 2 se desprinde o deplină concordanță între rezultatele obținute de S. Pro-naeus și cele găsite prin metoda electroforezei pe hîrtie după care valoarea constantei de nestabilitate $pK = 4,61$. Curbele experimentale care au stat la baza acestor experiențe sînt redată în fig. 4.

5. *Studiul formării acetatilor de Cu(II)*. Formarea acetatilor de cupru a fost studiată de mai mulți cercetători prin potențiometrie [13,14] și cu ajutorul schimbătorilor de ioni [15]. În mediu ace-

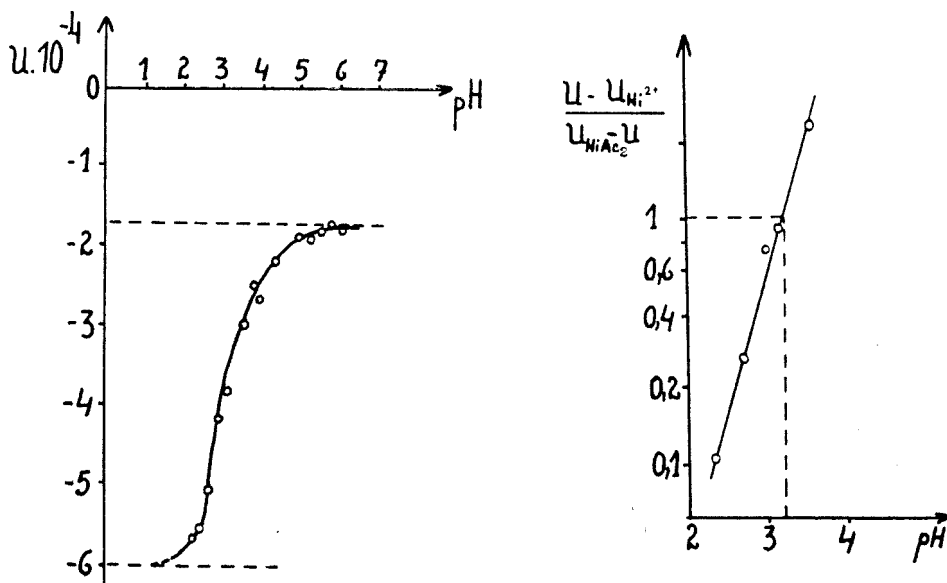


Fig. 4. Formarea acetatilor de Ni(II)
 a — dependența mobilităților electroforetice de pH,
 b — determinarea pH-ului de formare.

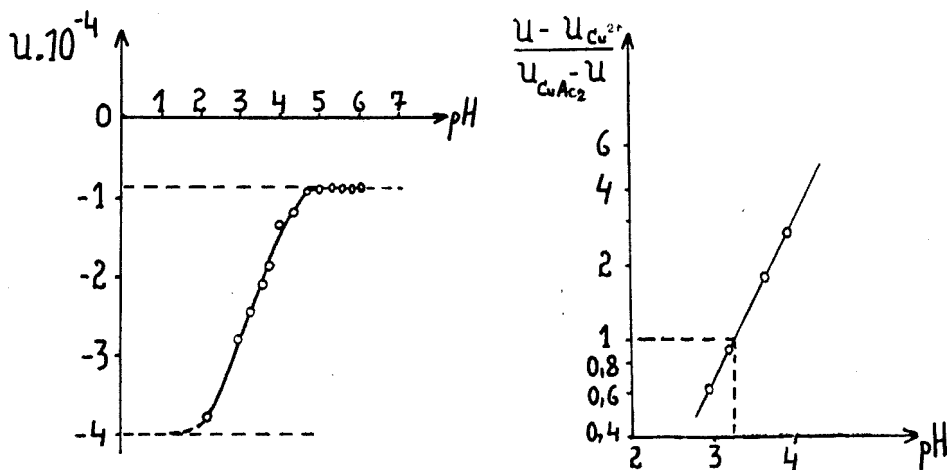


Fig. 5. Formarea acetatilor de Cu(II)
 a — dependența mobilității electroforetice de pH,
 b — determinarea pH-ului de formare.

tic cuprul ca și nichelul formează compuși de forma: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ și $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2^0$. Utilizând metoda electroforezei pe hîrtie și determinînd valorile mobilităților electroforetice a fost posibilă calcularea valorilor pentru constantele de formare (tabel 2). Aceste valori sînt egale sau foarte apropiate față de cele descrise în literatură. Curbele experimentale folosite în acest studiu sînt redată de fig. 5.

6. *Studiul formării acetaților de Sr(II)*. Ultimul element studiat în cadrul acestei lucrări a fost stronțitul care s-a marcat cu Sr^{90} . C. A. Colman Porter și C. B. Monk [16] găsesc pentru constanta de nestabilitate valoarea $\text{pK} = 4,64$. Această valoare concordă cu valoarea calculată de noi pe baza mobilităților electroforetice (tabel 2). În fig. 6 se prezintă curbele experimentale folosite la aceste determinări.

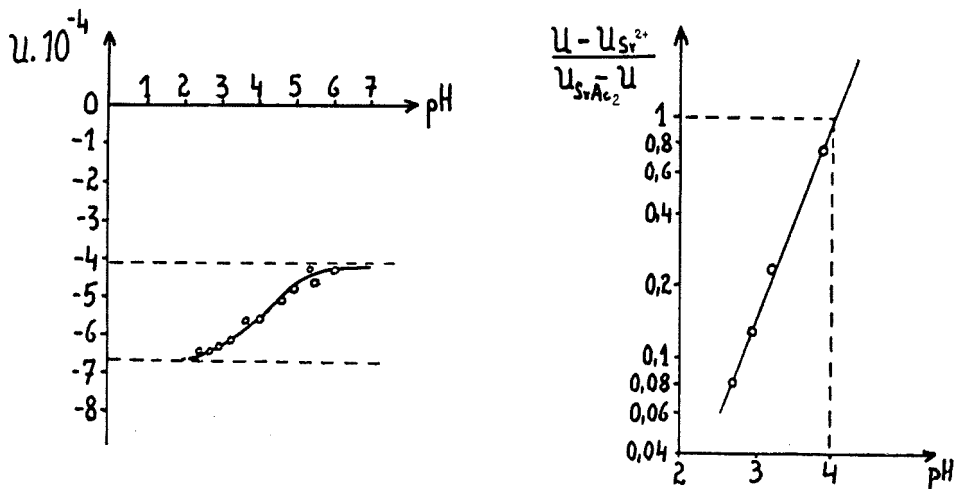


Fig. 6. Formarea acetaților de Sr(II)

a -- dependența pH-ului mobilităților electroforetice de pH,
b -- determinarea pH-ului de formare.

Concluzii. 1. S-a studiat pentru prima dată formarea acetaților de U(VI), Ce(III), Y(III), Ni(II), Cu(II) și Sr(II) cu ajutorul metodei de electroforeză pe hîrtie. În cazul ytriului și stronțului s-au folosit radioizotopii: Y^{90} și Sr^{90} .

2. S-au calculat constantele de stabilitate ale căror valori sînt: $\lg \beta_{3(\text{U})} = 5,61$; $\lg \beta_{3(\text{Ce})} = 3,31$; $\lg \beta_{2(\text{Y})} = 3,74$; $\lg \beta_{2(\text{Ni})} = 3,64$; $\lg \beta_{2(\text{Cu})} = 3,54$ și $\lg \beta_{2(\text{Sr})} = 2,14$. Totodată s-au calculat și constantele de nestabilitate totale și parțiale. Aceste valori sînt în concordanță cu cele găsite prin alte metode de cercetare, dovedindu-se încă o dată că metoda electroforezei pe hîrtie poate fi aplicată cu succes în acest scop.

(Intrat în redacție la 20 decembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. G. h. Marcu, A. I. Botar, Studii și Cercetări Chim. Acad. Republicii Socialiste România (sub tipar).
2. G. h. Marcu, Analele Univ. București, Ser. științele naturii (Chimie), **14**, 9 (1965).
3. G. h. Marcu, K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **10**, (2), 71 (1965).
4. G. h. Marcu, K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, **11** (1) 15(1966).
5. R. Conden, A. H. Gordon, A. P. Martin, Biochem. J., **49**, 33 (1946).

6. A. D. Ghelman, A. I. Moskin, L. M. Zaițev, M. P. Mefodova, *Kompleksnīe soedineniia transuranovīh elementov*, Izd. AN SSSR, Moskva, 1961.
7. S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 199 (1951).
8. V. P. Nikolskii, V. I. Paramonova, *Trudī Mejdunarodnoi konferenīii po mirnomu ispozovaniiu atomnoi energii*. Atomizdat, Moskva, 1959.
9. V. P. Nikolskii, V. V. Kolicev, A. L. Grekovic, V. I. Paramonova, *Radiokhimiya*, **2**, 330 (1960).
10. S. Fronaeus, *Svensk. Kem. Tidsk.*, **65**, 19 (1953).
11. A. Sonesson, *Acta. Chem. Scand.*, **14**, 1495 (1960).
12. S. Fronaeus, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 1200 (1952).
13. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebl, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34 (1955).
14. K. J. Pedersen, *Kgl. Danske Vidensk Selskab., Math.-fys. Medd.*, **12**, 22 (1945).
15. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 859 (1951).
16. C. A. Colman Porter, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 4363 (1952).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Y^{3+} , Ni^{2+} ,
 Cu^{2+} , Sr^{2+} С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗОМ НА БУМАГЕ
 (Резюме)

Впервые изучено образование ацетатов U(VI), Ce(III), Y(III), Ni(II), Cu(II) и Sr(II) с помощью метода электрофореза на бумаге. В случае иттрия и стронция использованы радиоизотопы Y^{90} и Sr^{90} . Найдены экспериментально следующие значения констант устойчивости: $lg\beta_{3(U)}=5,61$; $lg\beta_{3(Ce)}=3,31$; $lg\beta_{2(Y)}=3,74$; $lg\beta_{2(Ni)}=3,64$; $lg\beta_{2(Cu)}=3,54$ и $lg\beta_{2(Sr)}=2,14$. В то же время были вычислены глобальные и частичные константы неустойчивости. Полученные результаты показывают еще раз, что метод электрофореза на бумаге можно успешно применять для этой цели.

DETERMINATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF UO_2^{2+} , Ce^{3+} ,
 Y^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} AND Sr^{2+} COMPOUNDS WITH ACETIC ACID BY PAPER
 ELECTROPHORESIS
 (Summary)

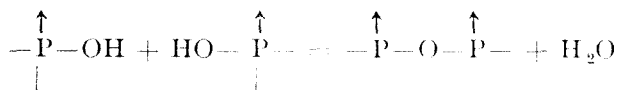
Using the paper electrophoresis the authors studied for the first time the formation of the acetates of U(VI), Ce(III), Y(III), Ni(II), Cu(II) and Sr(II). In the case of yttrium and strontium the Y^{90} and Sr^{90} radioisotopes have been used. The experimental values of the stability constants are: $lg\beta_{3(U)}=5,61$; $lg\beta_{3(Ce)}=3,31$; $lg\beta_{2(Y)}=3,74$; $lg\beta_{2(Ni)}=3,64$; $lg\beta_{2(Cu)}=3,54$ and $lg\beta_{2(Sr)}=2,14$. At the same time there were calculated the total and partial instability constants. The obtained results show again that the method of paper electrophoresis can be successfully applied for this purpose.

COMPORTAREA TERMICĂ A POLIFOSFATULUI HEXAMMIN-COBALT(III)

de

Acad. BALUCA RIPAN și COSTA STANISAV

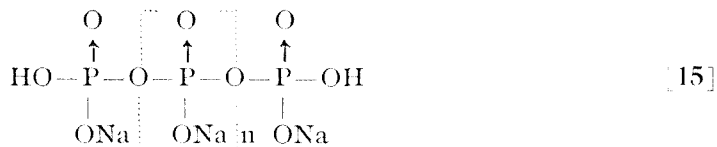
Combi-na-țiile oxigenate ale fosforului se aseamă-nă în multe proprietă-ți cu combi-na-țiile similare ale carbonului și siliciului, mai ales prin capacitatea de a da polimeri [1]. Unirea tetraedrilor PO_4 se realizează datorită tendinței acizilor fosforici simpli, de exemplu: H_3PO_4 , de a elimina apă intermolecular, trecînd în urma unei reacții de condensare, în acizi polifosforici mai complecși [2]



spre deosebire de combi-na-țiile carbonului unde se realizează legătura carbon-carbon, atomii de fosfor se leagă între ei prin intermediul unui atom de oxigen [3-9], formînd cicluri (metafosfați ciclici) sau lanțuri (polifosfați lineari).

În literatură s-a încetățenit termenul de „fosfați condensati” pentru combi-na-țiile în care cel puțin doi atomi de fosfor se leagă între ei prin intermediul unui atom de oxigen.

În anul 1816 J. Berzelius [10,11] a observat că prin încălzirea acidului fosforic se obține un produs nou care se deosebește fundamental de acidul fosforic. Noul produs coagulează o soluție de proteină, proprietate pe care acidul fosforic nu o posedă. T. Clark [12] vrînd să prepare pirofosfatul de sodiu a observat că noul produs dă un precipitat alb cu $AgNO_3$ și nu galben cum s-a așteptat. În anul 1833 Th. Graham [13,14], a observat că prin calcinarea fosfatului primar de sodiu peste $600^\circ C$ se obține o substanță sticloasă, solubilă în apă în care raportul de combinare $Na : P = 1,1$. Această substanță este cunoscută în literatură sub denumirea de sarea lui Graham sau polifosfat de sodiu avînd formula generală: $Na H_2P_nO_{3n+1}$ sau



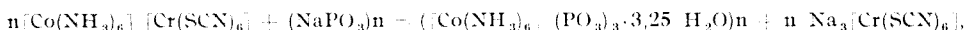
cu structura în formă de lanț neramificat, în care n poate atinge valoarea pînă la 10^6 [2], fiind vorba de un polimer. Noi am preparat polifosfatul de sodiu

prin calcinarea fosfatului primar de sodiu într-o capsulă de platină la 900°C și răcirea bruscă a topiturii transparente obținute.

Prepararea polifosfatului hexammin-cobalt(III). K. Robert și P. Robert [16] au preparat această substanță prin tratarea acidului polifosforic cu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] - (\text{OH})_3$ și prin adăugare de acetonă precipită $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,2 \text{H}_2\text{O})_x$.

Noi am preparat această substanță în două moduri:

1. Se tratează $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ solid cu o soluție apoasă de polifosfat de sodiu. Reacția decurge încet, și după circa 7 zile anionul polifosforic deplasează anionul $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ și se obține polifosfatul hexammin-cobalt(III) după ecuația:



se filtrează precipitatul format și se spală cu apă distilată pînă trece filtrat în color.

2. Prin tratarea polifosfatului de sodiu cu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$. Se tratează 22 g polifosfat de sodiu dizolvat în apă cu 22 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ dizolvat în apă. În primul moment apare o masă viscoasă, care după câteva minute se întărește. Se mărunțește și se filtrează. Precipitatul se spală cu apă pînă se obține filtratul în color și se usucă la aer. Pentru studiul comportării termice s-a preparat polifosfatul hexammin-cobalt(III) după această metodă.

Polifosfatul hexammin-cobalt(III) este de culoare galben-oranj, greu solubil în apă, solubil în acizi minerali la cald.

Într-o altă lucrare, autorii au observat că în prezența clorurilor metalelor alcaline și alcalino-feroase are loc o solubilizare parțială a polifosfatului hexammin-cobalt(III). S-a studiat echilibrul acestui proces și s-au determinat spectrofotometric constantele de echilibru [17].

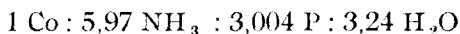
Rezultatele analizei elementare a substanței sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Rezultatele analizei elementare a polifosfatului hexammin-cobalt(III)

Nr. crt.	Compozenți dozați	% calculat	% găsit
1	Cobalt	12,92	12,95
2	Fosfor	20,37	20,40
3	Amoniac	22,34	22,25
4	Apă	12,81	12,81

Rezultatele analizei ne conduc la următorul raport de combinare:



Aceste rapoarte de combinare ne îndreptățesc să atribuim polifosfatului hexammin-cobalt(III) formula brută $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O})_n$ în concordanță cu formularea dată de K. Robert și P. Robert.

Datele noastre le referim numai la rapoarte simple de combinare între fosfor și cobalt și considerăm o formulare sumară, ceea ce nu exclude existența unui polimer din cauză că anionul polifosforic este un polimer linear. Prin determinarea masei moleculare relative a polifosfatului de sodiu, prin titrarea cu NaOH a ionilor de hidrogen din acidul polifosforic corespunzători unui acid tare (grupele OH legate de atomii de fosfor median) și a hidrogenului corespunzător acidului slab (grupele OH legate de cei doi atomi de fosfor terminali), se constată că polifosfatul de sodiu preparat de noi conține mai mult de 100 atomi de fosfor în moleculă. Este deci un polimer în concordanță cu datele din literatură [18].

Pentru a ne da seama de temperaturile la care au loc transformările, s-a făcut termograma polifosfatului hexammin-cobalt(III) cu o termobalanță executată în laboratorul de electronică a Catedrei de chimie anorganică a Universității „Babeș—Bolyai” Cluj. Rezultatele practice obținute sînt reprezentate în fig. 1.

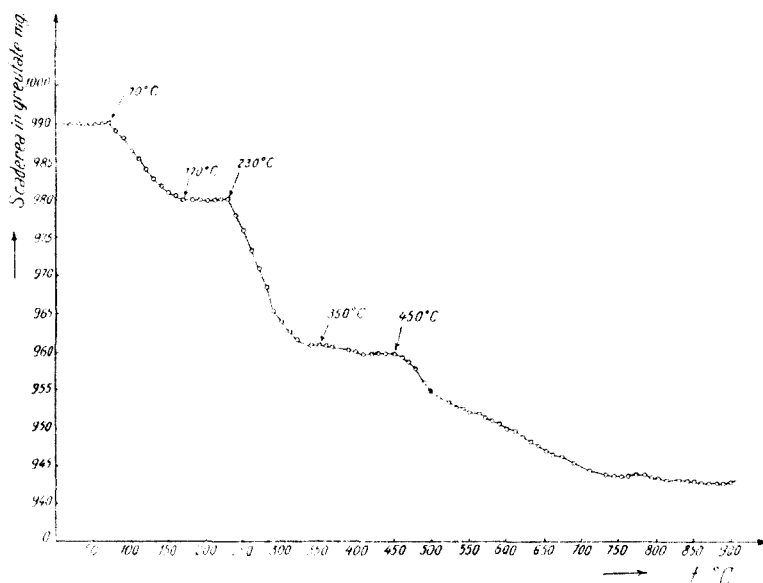


Fig. 1. Curba de termoliză a polifosfatului hexammin-cobalt(III).

Din curba de termoliză a polifosfatului hexammin-cobalt(III) se constată următoarele:

Prin încălzirea acestuia până la 70°C substanța nu suferă nici o transformare. În 70°C—170°C se obține o scădere în greutate egală cu 8,87%, ceea ce corespunde cu pierderea a 2,25 molecule de apă. Scăderea în greutate calculată, corespunzătoare pierderii celor 2,25 molecule de apă este egală cu 8,87%. Între 170—230°C nu avem pierderi în greutate, este stabil $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^+ (\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$. Între 230—350°C substanța pierde în continuare 5 molecule de amoniac. Scăderea în greutate este egală cu 27,20%, ceea ce corespunde la pierderea a 5 molecule de amoniac și la cele 2,25 molecule de apă pierdute anterior între 70—170°C, față de 27,30% pierdere în greutate calculată. La 450°C începe o nouă scădere în greutate, prin pierderea celei de-a șasea molecule de amoniac și a ultimei molecule de apă. Pierderea ultimei molecule de apă la o temperatură așa de mare se explică probabil prin faptul că aparține anionului polifosfat-apă de constituție. Acest fapt poate justifica formula $[(\text{NaPO}_3)_n - n \cdot \text{H}_2\text{O}] [15]$ a polifosfatului de sodiu. Probabil și pH-ul slab acid al polifosfatului de sodiu se explică tot datorită acestei molecule de apă de constituție.

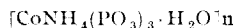
L. K é k e d y, A. S z u r k o s și P. K r ö b l [19] au studiat comportarea termogravimetrică a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^+]\text{Cl}_3$.

Cunoscînd temperaturile de transformare a polifosfatului hexammin-cobalt (III) din curba de termoliză, s-a încălzit $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^+ (\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O})_n$ în cuptor la 350—400°C pînă nu se mai identifică degajare de amoniac. În acest caz se obține o substanță nouă de culoare albastră, iar dacă încălzim în continuare în jurul temperaturii de 600°C, se obține o altă substanță nouă, de culoare albastră la cald și violetă la rece. Scăderea în greutate este egală cu 35,08%, față de 35,15% calculată. Această scădere corespunde pierderii totale a apei și amoniacului. Ultima substanță obținută se spală cu apă pentru îndepărtarea excesului de acid polifosforic care rezultă din reacție.

Rezultatele obținute la analiza elementară a substanței albastre și celei violete sînt trecute în tabelele 2 și 3.

Raport de combinare $1\text{Co} : 3,00\text{P} : 0,99 \text{NH}_4$.

Cunoscînd acest raport, atribuim substanței albastre următoarea formulă brută:



Tabel 2

Rezultatele analizei elementare a substanței albastre

Nr. crt.	Compozenți dozați	% calculat	% găsit
1	Cobalt	17,77	17,89
2	Fosfor	28,01	28,19
3	Amoniac	5,42	5,44

Este deci un polifosfat de cobalt(II) și amoniu.

Dintre proprietățile acestui polifosfat de cobalt și amoniu amintim că este solubil în apă la cald. Soluția apoasă are culoarea roz, caracteristică cobaltului(II). Dacă se trece soluția apoasă a acestui produs printr-o coloană cromatografică cu cationitul Dowex 50 W-12 forma H, atunci Co^{2+} și NH_4 sînt reținuți integral pe coloană, iar în eluat trece acidul polifosforic. Prin cromatografie pe hîrtie Whatman nr. 1 a soluției care a trecut în eluat și care conține anionul polifosfat, folosind solvent acid [20] format din: 70 ml alcool izopropilic, 20 ml acid tricloracetic soluție apoasă 20%, 10 ml apă distilată, 0,3 ml amoniac 25%, se constată că cea mai mare parte a fosforului rămîne la start, ceea ce dovedește prezența anionului polifosfat conform datelor din literatură [21].

Deoarece substanța de culoare violetă este practic insolubilă în apă, acizi minerali și în apa regală, pentru solubilizare în scopul analizei se face o topitură cu KNa CO_3 . Rezultatele analizei elementare sînt trecute în tabelul 3.

Tabel 3

Rezultatele analizei elementare a substanței violete

Nr. crt.	Compozenți dozați	% calculat	% găsit
1	Cobalt	27,18	27,02
2	Fosfor	28,57	28,51

Raport de combinare: $\text{Co} : 2,01 \text{ P}$.

Pe baza acestui raport atribuim substanței violete formula brută $[\text{Co}(\text{PO}_3)_2]_n$, probabil este un polifosfat de cobalt(II).

Cunoscînd formula substanței inițiale, precum și formula celor două substanțe obținute, putem scrie ecuațiile probabile care au loc la diferite temperaturi în timpul încălzirii (la scrierea ecuațiilor am omis gradul de polimerizare):

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{ H}_2\text{O} \xrightarrow{70-170^\circ\text{C}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 13,5 \text{ H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{230-350^\circ\text{C}} \text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 28 \text{ NH}_3$
- $6 \text{ CoNH}_4(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{circa } 600^\circ\text{C}} 6 \text{ Co}(\text{PO}_3)_2 + 6 \text{ NH}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ HPO}_3$

Din ecuația 3 se vede, că pe lângă polifosfatul de cobalt(II) mai rezultă și acidul polifosforic. Prin tratare cu apă a produsului obținut la calcinarea polifosfatului hexammin-cobalt(III) la circa 600°C , acidul polifosforic obținut trece în soluție și se identifică cu molibdat de amoniu.

Este interesantă comportarea polifosfatului hexammin-cobalt(II) la diferite temperaturi, cînd se obțin alte două substanțe cu proprietăți cu totul noi și diferite. Așa, polifosfatul hexammin-cobalt(III) este de culoare galben-oranj, greu solubil în apă, solubil în acizi minerali la cald. Polifosfatul de cobalt(II) și amoniu de culoare albastră este solubil în apă la cald, iar polifosfatul de cobalt(II) de

culoare violetă este practic insolubil în apă, în acizi minerali precum și în apă regală. Solubilitatea diferită a celor trei substanțe se explică prin repartizarea sterică diferită a tetraedrilor- PO_4 . Cercetările viitoare vor fi îndreptate asupra structurii acestor substanțe.

(Intrat în redacție la 21 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. A. V. Pamfilov și N. N. Dombrovski, Zhur. obshchei Khim.; **23**, 1249 (1953).
2. E. Thilo, Zhur. priklad. Khim., **29**, 1621 (1956).
3. E. Thilo, Angew. Chem. **67**, 141 (1955).
4. E. Thilo, M. Visconti și H. Roux, Helv. Chim. Acta., **38**, 15 (1955).
5. E. Thilo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **12**, 221, (1957).
6. E. Thilo, Österr. Chem. Ztg. **59**, 1, (1958).
7. E. Thilo, Naturwiss., **46**, 367 (1959).
8. J. R. Van Wazer, Rec. Chem. Progress. **19**, 113 (1958).
9. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*. Interscience Publ. New-York, 1959.
10. J. Berzelius, J. Ann. Physik., **53**, 393 (1816).
11. J. Berzelius, J. Ann. Physik., **54**, 31 (1816).
12. T. Clark, Edinburgh J. Sci., **7**, 298 (1827).
13. Th. Graham, Phil. Trans., **2**, 253, (1833).
14. Th. Graham, Pogg. Ann., **32**, 33 (1834).
15. A. Winkler și E. Thilo, Z. anorg. Chem., **298**, 302 (1959).
16. K. Robert și P. Robert, Chem. Ber., **93**, 156 (1960).
17. R. Ripan și C. Stanisav, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc.1, 43 (1965).
18. E. Thilo, G. Schulz și E. M. Wichmann, Z. anorg. Chem., **272**, 182 (1953).
19. L. Kékedy, A. Szurkos și P. Kröbl, Studii și Cercetări Chim., **9**, 79 (1958).
20. Y. Volmar, J. P. Ebel și F. B. Yakoub, Compt. rend., **235**, 372 (1952).
21. H. Grunze și E. Thilo, Sitzungsber. Deutsche Akad. Wissensch. Berlin nr. 5., 1955.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАМИНКОБАЛЬТОВОГО (III) ПОЛИФОСФАТА

(Резюме)

Авторы изучают термическое поведение гексаминкобальтового (III) полифосфата, полученного обработкой полифосфата натрия $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Если подогреть $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ н желто-оранжевого цвета при температуре 350—400°C до тех пор, пока больше не замечается выделения аммиака, то получается новое вещество синего цвета с разными химическими и физическими свойствами. Из данных, полученных при элементарном анализе, этому веществу приписывается эмпирическая формула $[\text{Co}(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ н. Если подогреть гексаминкобальтовый (III) полифосфат выше 450°C, около 600°C получается другое вещество фиолетового цвета. Данные элементарного анализа этого вещества позволяют приписать ему эмпирическую формулу, $[\text{Co}(\text{PO}_3)_2]$ н.

COMPORTEMENT THERMIQUE DU POLYPHOSPHATE HEXAMINECOBALT(III)

(Résumé)

Ce polyphosphate est obtenu par le traitement du polyphosphate de sodium au $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Si l'on chauffe le $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ n de couleur jaune orangé à la température de 350-400°C jusqu'à ne plus pouvoir identifier le dégagement d'ammoniac, on obtient une nouvelle substance, de couleur bleue, avec des propriétés chimiques et physiques différentes. Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire permettent d'attribuer à cette substance la formule brute $[\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ n. Si l'on porte la température du polyphosphate hexamine-cobalt(III) au-delà de 450°C jusqu' autour de 600°C, on obtient une autre substance, de couleur violette. Les résultats de l'analyse élémentaire de cette substance permettent de lui attribuer la formule brute $[\text{Co}(\text{PO}_3)_2]$ н.

DETERMINAREA COMPLEXOMETRICĂ A FIERULUI(III) ÎN PREZENȚĂ DE MARI CANTITĂȚI DE ALUMINIU

de

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIȘAN ȘI MARIA POPESCU

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

Prin titrare fotometrică cu complexoni se pot determina cantități de 0,2—1,0 mg Fe^{3+} [1] și de aceea metoda se poate folosi la analiza materialelor sărace în fier, dar bogate în aluminiu, cum ar fi silicații (caolin, feldspat, etc.). De fapt s-a observat că în cazul determinării complexometrice a fierului din unii silicați, se obțin rezultate puțin mai mari decât cele obținute permanganometric sau fotometric [2]. De altfel Sweetser și Bricker [3] arată că 40 mg Al^{3+} nu deranjează determinarea prin titrare fotometrică cu complexon III.

În cazul unui silicat care conține 0,50% Fe_2O_3 , 35% Al_2O_3 în soluția rezultată după dezagregarea probei $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Al}^{3+}] = 1 : 110$. Concentrația aluminului ar fi deci mult mai mare decât aceea a fierului. Să considerăm deci cazul unui amestec de doi cationi M și M' în concentrații diferite c și c', astfel încît $K_{MZ} > K_{M'Z}$ și $\frac{[M]}{[M']} = r = \frac{c}{c'}$. La primul punct de echivalență se vor forma ambii complexonați MZ în proporție de a %, iar M'Z, evident, în proporție de r(100-a).

Deoarece în soluția care conține cei doi complexonați ionul Z se va găsi în echilibru cu ambii cationi, din expresia celor două constante de formare se poate scrie :

$$[Z] = \frac{[MZ]}{[M] K_{MZ}} = \frac{[M'Z]}{[M'] K_{M'Z}}$$

respectiv :

$$\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} = \frac{[MZ][M']}{[M'Z][M]} \quad (1)$$

Dacă V_1 este volumul inițial, iar V_2 este volumul final, la primul punct de echivalență vom avea :

$$[MZ] = \frac{a \cdot c \cdot V_1}{1000 \cdot V_2}, \quad [M] = [M'Z] = \frac{r(100-a) \cdot c' \cdot V_1}{1000 \cdot V_2} \quad \text{și}$$

$$[M'] = \frac{c' \cdot V_1}{V_2} - [M'Z] = \left[\frac{100 \cdot c' - (100-a)c'r}{100} \right] \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

După înlocuirea în formula (1) se obține :

$$\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} = \frac{10^2 a - 10^2 ar + a^2 r}{10^4 r - 2 \cdot 10^2 ar + a^2 r} \quad (2)$$

respectiv :

$$\frac{c}{c'} = \frac{10^2 a}{\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} (10^4 - 2 \cdot 10^2 a + a^2) 10^2 a + a^2} \quad (3)$$

Pentru $a = 99,9\%$ și $K_{FeY^-}/K_{AlY^-} = \frac{1,26 \cdot 10^{25}}{1,35 \cdot 10^{16}} = 9,33 \cdot 10^8$ [4] :

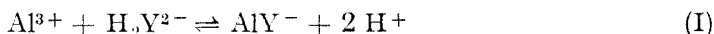
$$\frac{c}{c'} = \frac{1}{9,42 \cdot 10^4}, \text{ iar pentru } a = 99,9\%, \quad \frac{c}{c'} = \frac{1}{9,36 \cdot 10^2}.$$

Rezultă că, dacă titrarea se efectuează în prezența unei indicator metalocromic considerînd că virajul se observă chiar pînă la 99,9 % Fe^{3+} angajat ca FeY^- , titrarea ar fi posibilă și pentru

$$r = \frac{[Fe^{3+}]}{[Al^{3+}]} = \frac{1}{936}$$

deci și în acest caz ar fi posibilă titrarea Fe^{3+} cu complexon III, evident cu condiția ca după fiecare adaos de reactiv să se aștepte un timp suficient de lung pentru stabilirea echilibrelor.

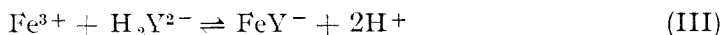
Este bine cunoscut faptul că atît reacția :



cît și reacția :

$$AlY^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeY^- + Al^{3+} \quad (II)$$

se petrec cu viteză mică la temperatură obișnuită, în timp ce reacția



are loc cu viteză mare în aceleași condiții.

Aproape de punctul de echivalență, cînd concentrația Fe^{3+} scade mult în timp ce concentrația de Al^{3+} este mult mai mare, reacția (I) ar putea concura reacția (III), concomitent cu o micșorare și mai puternică a vitezei reacției (II). Din cauza acestor factori cinetici, virajul indicatorului s-ar produce numai la un adaos suplimentar de complexon, adică ar avea loc o supratitrare a Fe^{3+} .

În concluzie, considerînd numai termodinamica reacțiilor ce au loc în decursul titrării complexometrice a fierului, determinarea ar fi posibilă chiar în cazul prezenței unor cantități mari de aluminiu. Cinetica acestor reacții ar putea ca în condiții obișnuite de lucru să limiteze posibilitățile unei determinări exacte a fierului. Pentru verificarea acestor considerațiuni teoretice, titrarea fierului s-a efectuat la $pH = 2$, la temperatura camerei, în prezență de acid sulfosalicilic, atît fotometric (filtru verde), cît și vizual.

În cazul verificării fotometrice, pentru fiecare raport $[Fe^{3+}] : [Al^{3+}]$ s-au efectuat cîte cinci titrări. Rezultatele au fost reprezentate grafic și prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate obținîndu-se coeficienții celor două drepte :

$y = A_0 + A_1x$, respectiv $E_{<100\%} = A_0 + A_1V$ și $y = A'_0 + A'_1x$, respectiv $E_{>100\%} = A'_0 + A'_1V$, cu ajutorul formulilor:

$$A_0 = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}, \quad A_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Punctele care se abăteau prea mult de la dreaptă au fost eliminate din calculul coeficienților A_0 și A_1 . Volumul de echivalență, respectiv punctul de intersecție a celor două drepte s-a calculat analitic cu ajutorul formulei:

$$V_i = \frac{A_0 - A'_0}{A'_1 - A_1}$$

Deoarece acidul sulfosalicilic formează un chelat și cu Al^{3+} , extincția soluției scade odată cu scăderea raportului $[Fe^{3+}] : [Al^{3+}]$. De aceea s-a lucrat cu cantități crescînde de indicator, astfel încît extincția soluției să aibă aproximativ aceeași valoare: 0,70-0,65. După fiecare adaos de complexon III s-a așteptat pînă ce extincția soluției atinge o valoare constantă (stabilirea echilibrelor). Rezultatele titrărilor fotometrice sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

$\frac{[Fe^{3+}]}{[Al^{3+}]}$	ml ac. sulfosalicilic 1%	ml Complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m pentru proba					
		1	2	3	4	5	media
1:0	0,04	2,54	2,54	2,53	2,57	2,54	2,545
1:10	0,04	2,53	2,56	2,57	2,55	2,53	2,548
1:25	0,05	2,53	2,54	2,54	2,55	2,54	2,540
1:50	0,06	2,53	2,54	2,54	2,54	2,55	2,540
1:100	0,12	2,55	2,54	2,53	2,56	2,55	2,547

Aplicarea criteriului t (Student) pentru compararea a două medii aritmetice a dovedit că pentru o probabilitate de 95% între consumul de complexon III, necesar la titrarea soluției (15 ml) care conține numai $FeCl_3 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ m și consumul de complexon III necesar la titrarea Fe^{3+} în soluția care conține și $AlCl_3$ (coloana 8), nu este nici o deosebire semnificativă pînă la raportul 1:100. Rezultatele titrărilor vizuale sînt trecute în tabelul 2. Aplicarea criteriului t (Student) pentru compararea a două medii aritmetice a dovedit și în acest caz că pentru o probabilitate de 95% între consumul de complexon III necesar la titrarea soluției (25 ml) care conține numai $FeCl_3 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ m și consumul de complexon III necesar la titrarea Fe^{3+} în soluția care conține și $AlCl_3$ (coloana 8), nu este nici o deosebire semnificativă pînă la raportul 1:100. Titrarea s-a condus într-un ritm obișnuit, așteptînd după fiecare adaos de complexon III 2-3 secunde, pînă la virajul culorii de la roșu-brun la galben.

Tabel 2

$\frac{[Fe^{3+}]}{[Al^{3+}]}$	ml acid sulfosalicilic 1%	ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m pentru proba					
		1	2	3	4	5	media
1:0	0,04	3,89	3,88	3,88	3,87	3,88	3,880
1:10	0,04	3,88	3,89	3,90	3,88	3,88	3,886
1:25	0,05	3,89	3,90	3,89	3,88	3,89	3,890
1:50	0,06	3,83	3,87	3,89	3,88	3,90	3,884
1:100	0,12	3,88	3,87	3,89	3,90	3,88	3,884

Concluzii. S-a stabilit o formulă generală care permite calculul raportului concentrațiilor a doi cationi pentru un anumit grad de angajare a %, la primul punct de echivalență a cationului care formează complexonatul mai stabil.

Determinarea Fe^{3+} prin titrare cu complexon III în prezența acidului sulfosalicilic la $\text{pH} = 2$, nu este stînjinită nici de prezența unor cantități de Al^{3+} chiar în raportul $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Al}^{3+}] = 1:100$.

Rezultatele puțin mai mari obținute la determinarea complexometrică a fierului în silicații săraci în Fe_2O_3 și bogați în Al_2O_3 trebuie să se datorească prezenței Ti^{4+} sau altui metal tri- sau tetravalent.

(Intrat în redacție la 5 ianuarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. A. L. Underwood, Anal. Chim. Acta, **20**, 228(1958).
2. S. Bran (Întreprinderea Minieră Cluj), Comunicare personală.
3. P. B. Sweeser, C. F. Bricker, Analyt. Chem. **25**, 253(1953).
4. G. Schwartzbach, H. Flaschka, *Die komplexometrische Titration*, F. Enke Verlag, III. Auflage, Stuttgart, 1965, S. 8.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В ПРИСУТСТВИИ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА АЛЮМИНИЯ (Резюме)

Установлена общая формула, позволяющая вычислить отношение концентраций двух катионов для определённой степени вовлечения а %, в первой точке эквивалентности катиона, образующего более устойчивый комплексонат.

Определению железа(III) титрованием комплексона III в присутствии сульфосалициловой кислоты при $\text{pH} = 2$, не мешает присутствие количества алюминия даже в отношении железо(III): алюминий(III) = 1:100.

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF IRON(III) IN THE PRESENCE OF GREAT AMOUNTS OF ALUMINIUM

(Summary)

The authors suggest a general formula to calculate the ratio of concentrations of two cation for a certain degree of formation %, at the first equivalence point of the cation which forms a more stable complexonate.

The determination of iron(III) by titration with EDTA in the presence of sulphosalicylic acid, at $\text{pH} = 2$ is not disturbed by the presence of aluminium even in the ratio iron(III): aluminium (III) = 1:100.

OXIDAREA PARȚIALĂ A METANULUI PRIN INIȚIERE CU OZON (VI)

Cîteva observații asupra mecanismelor de reacție
descrise pînă în prezent

de

IOAN VODNÁR și GÉZA J. KULCSÁR

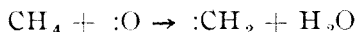
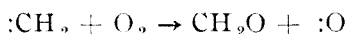
Lucrare prezentată la a III-a Conferință Republicană de Chimie, Timișoara, 27-30 iunie 1966

Cu aproximativ 100 de ani în urmă s-a observat că, mici adausuri de ozon micșorează considerabil temperatura de oxidare a parafinelor, iar la un timp de contact mai mare produc oxidarea chiar și la temperatura camerei [1]. Printre produșii de reacție s-au identificat: formaldehida, alcoolul metilic, acidul formic, oxidul de carbon și bioxidul de carbon.

La oxidarea propanului și a n-butanului E. Blair și colaboratorii [2] au constatat că între 150-200°C se formează peroxizi organici a căror structură a rămas însă necunoscută. Aceasta a fost prima mențiune asupra formării peroxizilor cu ocazia oxidării parafinelor în fază gazoasă.

În urma determinării conținutului de oxigen în produșii de reacție s-a putut constata că aceștia conțin o cantitate de oxigen mai mare decît cea corespunzătoare ozonului descompus în reacție. De aici reiese că formarea produșilor de reacție este condiționată nu numai de interacțiunea directă a moleculelor de parafină și ozon, ci și de acțiunea catalitică a ozonului. La asemenea concluzii se poate ajunge și prin analiza datelor experimentale obținute de alți cercetători [3, 5].

Totalitatea constatărilor făcute în domeniul oxidării parafinelor prin inițiere cu ozon, a permis formularea mai multor mecanisme de reacție dintre care primul a fost descris de către R. G. W. Norrish [5]:



După cum se poate vedea, în acest mecanism de reacție ozonul are rolul de a iniția formarea centrelor active. Desfășurarea reacției în lanț prin formarea produșilor cu conținut de oxigen are loc mai departe numai datorită oxigenului molecular. Acest mecanism de reacție nu este compatibil cu rezultatele experimentale obținute în acest domeniu: în primul rînd nu prevede formarea peroxizi-

lor, ceea ce a fost demonstrat de către mai mulți autori. Asemenea date au fost obținute și de noi la oxidarea metanului prin inițiere cu oxigen atomic generat de cîmpuri electrice de tensiune înaltă.

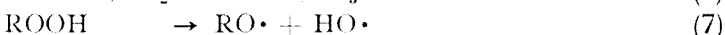
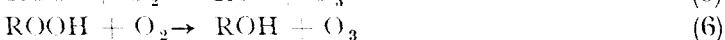
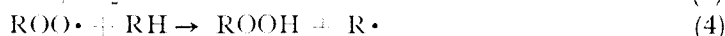
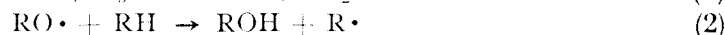
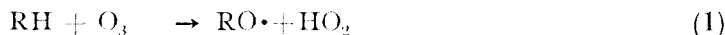
Într-o serie de experiențe s-a remarcat faptul [4] că, o dată cu creșterea greutateii moleculare a parafinei, temperatura la care se inițiază reacția, scade.

C. C. S c h u b e r t și R. N. P e a s e au publicat câteva note [6, 7] în care sînt prezentate rezultatele obținute la oxidarea metanului, propanului, n-butanului și izobutanului prin inițiere cu ozon. Au fost utilizate mijloace de cercetare dintre cele mai moderne.

În prima serie de experiențe s-a lucrat cu amestecuri gazoase concentrate în parafină, în condiții statice. Timpul de contact a fost mărit pînă la 2 ore. Temperatura a variat între 25 și 30°C. Consumarea ozonului și acumularea produșilor de reacție s-a urmărit prin spectroscopia în IR. Concluziile de bază au fost trase în cazul izobutanului. În acest caz drept produs principal de reacție s-a obținut alcool butilic terțiar. Printre produși de reacție s-au mai identificat acetona, acidul formic, alcoolul metilic și bioxidul de carbon, în schimb nu s-a format formaldehidă decît în cantități foarte reduse. Oxid de carbon s-a format numai în cazul metanului.

A doua serie de experiențe s-a făcut la temperaturi cuprinse între 110 și 270°C. Timpul de contact a variat între 3,5 și 7 minute. Cu această ocazie în produși de reacție s-au găsit cantități însemnate de peroxizi; la 150°C peroxizii au reprezentat aproximativ o treime din suma tuturor produșilor cu conținut de oxigen. Date cinetice referitoare la aceste experiențe nu se indică de autori.

Pe baza rezultatelor obținute în cele două serii de experiențe, Schubert și Pease au propus următorul mecanism de reacție:



După părerea autorilor la temperaturi joase predomină în special reacțiile 1, 2 și 3 care duc la formarea alcoolilor.

La asemenea temperaturi joase, după părerea autorilor, radicalii $ROO\cdot$, și HO_2 sînt puțin reactivi și se descompun pe pereții vasului de reacție. Presupunînd că molecula de ozon este inițiatorul oxidării parafinelor, autorii în ultima lor lucrare publicată [7] ajung la concluzia interesantă că toate procesele de oxidare sînt inițiate de către ozonul molecular care se găsește totdeauna în urme atît în aer cît și în oxigenul tehnic. Autorii susțin că în cursul reacțiilor 5 și 6 ozonul se regenerează în procesul de oxidare. Totuși experiențele speciale efectuate de autori au arătat lipsa totală a ozonului în reacțiile efectuate fără un adaos suplimentar de ozon.

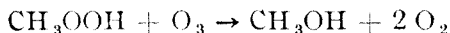
Legat de această problemă, noi am efectuat câteva experiențe în care s-a oxidat un amestec de butan și propan (aragaz) cu ajutorul oxigenului tehnic ozonizat, cu un conținut de ozon de cca 5% vol. S-a folosit un catalizator pe bază de peroxid de bariu activat cu oxid de argint. Temperatura a variat între

120 și 200°C. Drept vas de reacție s-a folosit un tub de cuarț cu diametrul exterior de 28 mm. Rezultatele nefiind prea încurajatoare, am căutat să stabilim care sînt motivele randamentelor mici înregistrate.

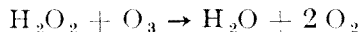
Urmărind purificarea gazelor, acestea au fost trecute printr-un strat din același catalizator de BaO₂ care s-a găsit și în reactor, cu singura deosebire că de data aceasta s-a lucrat la temperatura camerei. S-a constatat că în asemenea condiții ozonul se descompune total, chiar și atunci cînd amestecul format din oxigen ozonizat și aragaz este trecut printr-un strat de catalizator cu o grosime de numai 1 cm. În reactor s-a găsit o cantitate de catalizator de 100 ml. Devine deci evident faptul că descompunerea ozonului în asemenea condiții trebuie să fie totală. Totuși, gazele care au părăsit tubul de reacție au conținut cantități variabile de ozon, ceea ce înseamnă că oxidarea s-a continuat și după ce gazele au părăsit stratul de catalizator. Prin aceasta aducem date care întăresc presupunerea lui Schubert și Pease după care ozonul se regenerează în procesul de oxidare al parafinelor prin inițiere cu ozon.

În privința condensării hidroperoxidului de izobutil cu formaldehidă și acetonă observată de Schubert și Pease, menționăm că și noi am obținut rezultate experimentale care întăresc această constatare.

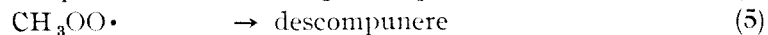
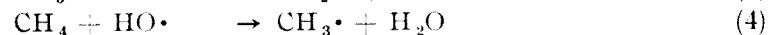
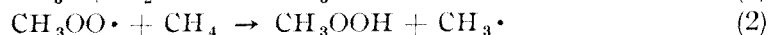
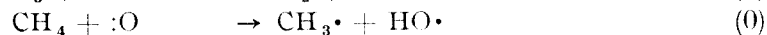
În scopul de a demonstra că produsul primar stabil de oxidare este hidroperoxidul corespunzător hidrocarburii inițiale și că alcoolii izolați de Schubert și Pease sînt produși secundari care iau naștere prin interacțiunea hidroperoxidilor cu O₂ și O₃, Kleimenov și Nalbandian [8] au studiat reacția dintre hidroperoxidul de metil și ozon. În urma acestor experiențe s-a găsit că peste 80% din hidroperoxidul de metil utilizat s-a transformat în alcool metilic prin următoarea reacție:



După cum se știe, în mod cu totul asemănător se descompune și peroxidul de hidrogen prin formare de apă și oxigen [9]:



În vederea elucidării problemelor semnalate mai sus, s-au efectuat o serie de experiențe [8, 10] pe baza cărora se poate admite că reacția de oxidare a metanului este inițiată nu de molecule de ozon ci probabil de atomii de oxigen care se formează prin descompunerea ozonului. S-a descris următorul mecanism de reacție:

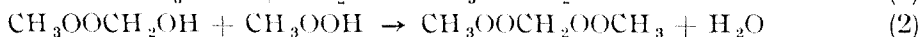
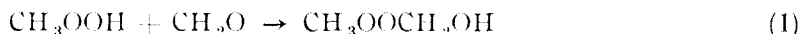


Referitor la acest mecanism de reacție facem cîteva observații pe baza rezultatelor obținute de noi cu ocazia oxidării metanului sub acțiunea descărcărilor electrice obscure [11].

În experiențele noastre am folosit vase de ozonizare de diferite tipuri, confecționate din cuarț și din sticlă „Rasotherm”, pentru a studia influența pe care o are calitatea vasului de reacție asupra desfășurării procesului de oxidare despre care s-au publicat mai multe lucrări [12].

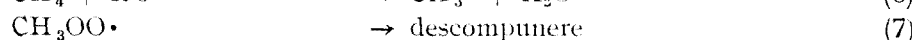
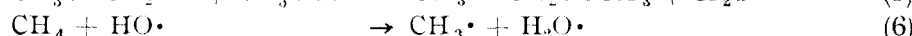
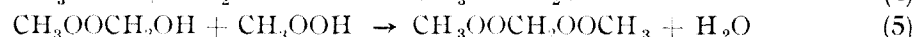
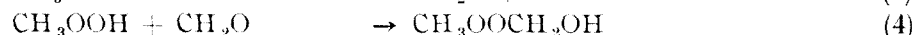
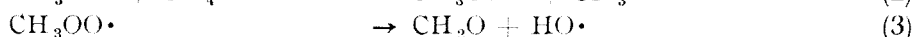
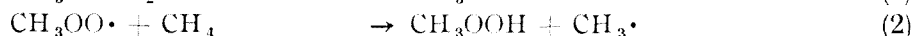
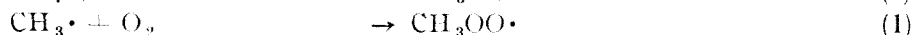
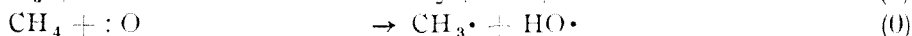
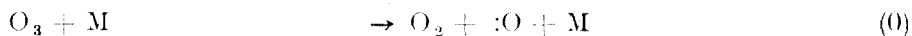
În cazul în care am lucrat cu un element de tensiune înaltă confecționat din cuarț și s-au aplicat tensiuni electrice de peste 10 000 V, am constatat că pe suprafața interioară a vasului se depun niște cristale aciculare. Am recurs la analizarea acestui produs solid și astfel s-a putut constata că este o substanță de natură organică cu caracter peroxidic care se descompune ușor, rezultând formaldehida și care pune în libertate iod dintr-o soluție de iodură de sodiu în acid acetic glacial. La încălzire se descompune ușor. S-a înregistrat și spectrul IR al produsului.

Pe baza datelor analitice obținute se poate presupune că produsul solid se formează probabil prin următoarele procese elementare:



Reacția 2 are loc probabil numai pe suprafața vasului de oxidare, în schimb reacția 1 poate avea loc cu siguranță și în mediu gazos [13]. Mono-hidroxi-dimetilperoxidul format în prima reacție este un produs uleios, cu volatilitate scăzută, astfel că el se va depune pe pereții vasului de reacție unde va reacționa cu o moleculă de hidropoxid de metil, dând naștere la bis-(metilperoxi)-metan.

Pe baza acestor date se poate presupune că și în reacțiile de oxidare inițiate cu oxigen atomic generat prin descompunerea ozonului, va avea loc condensarea hidropoxidului cu formaldehidă prin formarea mono-hidroxi-dimetilperoxidului. Această observație cu privire la formarea unui peroxid solid, până în prezent nu a fost semnalată, în domeniul oxidării metanului, de nici un autor, indiferent de metoda folosită. În urma rezultatelor obținute de noi propunem completarea mecanismului descris de K l e i m e n o v și N a l b a n d i a n după cum urmează:



(Intrat în redacție la 5 ianuarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. Ch. F. Schönbein, J. f. prakt. Chem., **105**, 230 (1868); M. M. Otto, Ann. Chim. Phys. **13**, 108 (1898); T. S. Wheeler, W. E. Blait, J. Chem. Soc., **41**, 331 (1922); I. Drugman, J. Chem. Soc., **49**, 939 (1906); R. T. Elworthy, Trans. Roy. Soc. Can., **17**, 93 (1922); E. H. Riesenfeld, D. Gurian, Z. phys. Chem., **139**, 169 (1928).

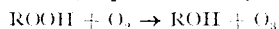
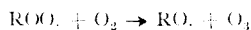
2. W. E. Blair, L. Carceller, Helv. Chim. Acta, **18**, 937 (1935).
3. W. E. Blair, T. S. Wheeler, J. Soc. Chem. Ind., **41**, 303 (1922); I. Carceller, Fernandez, Anal. fis. quim., **36**, 253 (1940).
4. W. A. Bone, I. Drugman, Proc. Chem. Soc., **20**, 127(1904); E. Briner, E. Djabri, H. Paillard, Helv. Chim. Acta, **21**, 95 (1938).
5. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A **150**, 36 (1935).
6. C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **24** 919 (1956); C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2044 (1956).
7. C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5553 (1956).
8. N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici, A. B. Nalbandian, Zhur. fiz. khim., **30**, 794 (1956); N. A. Kleimenov, I. N. Antonova, A. M. Markevici, A. B. Nalbandian, Zhur. fiz. khim., **51**, 321 (1957).
9. Walter C. Schumb, C. N. Satterfield, R. L. Wentworth, *Perekis vodoroda* (traducere din limba engleză), Izd. inostrannoi literatury, Moskva, 1928 p. 332.
10. N. A. Slavinskaia, S. A. Kamenețkaia, S. I. Pșejețki, Zhur. fiz. khim., **33**, 271 (1959); N. A. Kleimenov, A. B. Nalbandian, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **122**, 420 (1958); N. A. Kleimenov, A. B. Nalbandian, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **122**, 103 (1958).
11. G. J. Kulesăr, I. Vodnăr, H. Szőcs, Studii și cercetări de chimie (Cluj), **14**, 1,137 (1963); G. J. Kulesăr, I. Vodnăr, H. Szőcs, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **1**, 465 (1963); G. J. Kulesăr, I. Vodnăr, L. Cormoș, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **2**,35 (1965); G. J. Kulesăr, I. Vodnăr, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **1**, 49 (1966); I. Vodnăr, G. J. Kulesăr, Studia Univ. Babeș-Bolyai Chem. **1**, 61 (1966).
12. W. A. Bone, J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., A **154**, 297 (1936); D. E. Hoare, A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **50**, 37 (1954); D. E. Hoare, A. D. Walsh, *Fifth Symposium on Combustion*, New York 1955 pag. 467; D. E. Hoare, A. D. Walsh, *Fifth Symposium on Combustion*, New York 1955 pag. 474; L. V. Karmilova, N. S. Enikolopian, A. B. Nalbandian, Zhur. fiz. khim., **34**, 550 (1960).
13. I. Vodnăr, G. J. Kulesăr, Rev. Roumaine Chim. **12**, 401 (1967).

ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ИНИЦИИРОВАНИЕМ ОЗОНОМ (VI)

Несколько замечаний в связи с механизмами реакции, описанными до настоящего времени

(Резюме)

Авторы делают несколько замечаний относительно механизмов реакции, описанных Р. Г. В. Норришем, К. К. Шубертом — Р. Н. Писом и Н. А. Клейменовым — А. Б. Налбандяном. На основе результатов, полученных в области окисления метана иницированием атомным кислородом, генерированным электрическими полями высокого напряжения, и разложением озона приводятся данные, подтверждающие предположение Шуберта и Писа в отношении реакций:



а также некоторые дополнения к механизму, сформулированному Н. А. Клейменовым и А. Б. Налбандяном.

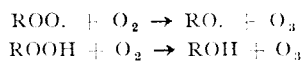
PARTIAL OXIDATION OF METHANE BY INITIATION WITH OZONE (VI)

Some Remarks on the Reaction Mechanisms Described up to the Present

(Summary)

The authors make some remarks on the reaction mechanisms described by R. G. W. Norrish, C. C. Schubert — R. N. Pease and N. A. Kleimenov — A. B. Nalbandian. Using the results obtained in the field of methane oxidation by initiation with atomic oxygen generated by high

tension electrical fields and by the ozone decomposition, the authors bring data to support S c h u b e r t and P e a s e ' s assumption regarding the reactions :



as well as some completions to the mechanism formulated by N. A. K l e i m e n o v and A. B. N a l b a n d i a n.

DOZAREA COLORIMETRICĂ A VANADIULUI FOLOSIND CA REACTIV p-ANISIDINĂ

de

ALEXANDRU ȘUTEU și VICTORIA BUZURA

Utilizarea aminelor organice ca reactiv de culoare pentru identificarea și dozarea vanadiului începe în 1929 când D. C a n t a c u z i n o s [1] a pus la punct o metodă de identificare a acestuia pe baza oxidării p-fenilendiaminei de către V^V la un compus colorat brun. În 1938 L. S z e b e l l é d y și M. A j t a i [2] au descris de asemenea o metodă de identificare a V^V bazată pe proprietatea ce o are V^V de a cataliza reacțiile de oxidare cu clorat de potasiu a diferitelor amine organice. Un an mai târziu aceiași autori [3] au pus la punct mai multe metode cronometrice de dozare a V^V bazate pe acțiunea catalitică a acestuia asupra reacțiilor de oxidare cu $KClO_3$ a anilinei, p-fenitidinei, p-aminofenolului și o-dianisidinei. În 1955 G. A l m á s i și Z. N a g y [4] reluând în studiu utilizarea anilinei pentru determinarea colorimetrică a V^V au arătat că în soluție azotică V^V oxidează anilina chiar și în lipsa de $KClO_3$, la un compus colorat în albastru-verzui, care le-a permis să pună la punct o metodă colorimetrică de dozare a V^V .

În lucrarea de față, pornind de la constatarea că V^V în mediu acid oxidează p-anisidina la un compus roșu violet, am căutat să determinăm condițiile practice în care trebuie condusă reacția pentru a putea servi la determinarea colorimetrică a V^V . Determinând curba de absorbție a unei soluții care conține V^V în concentrație de 0,185 mg aflate în 50 ml și 5 ml anisidină 1%, cu ajutorul unui spectrofotometru Beckmann, am constatat, după cum se vede în fig. 1 că, colorația obținută prezintă un maxim de absorbție la 440—nm. Întrucât intensitatea colorației depinde de aciditatea soluției, am cercetat variația extincției unei soluții de vanadiu de concentrația 0,185 mg/25 ml și 5 ml anisidină în funcție de concentrația în HCl exprimată în mol la litru, și după cum se vede în fig. 2, extincția este maximă pentru o concentrație de HCl egală cu 2,21 m la litru.

După adaosul anisidinei în soluție acidă de V intensitatea colorației crește treptat atingînd o valoare constantă după un interval de timp egal cu 25 minute, așa cum se vede în fig. 3. În continuare am căutat să vedem care este domeniul de concentrații în V^{5+} pentru care se respectă legea lui Lambert-Beer. După cum se vede în fig. 4, acest domeniu se încadrează între limitele 0,1—51,5 mg V^V aflate în 50 ml.

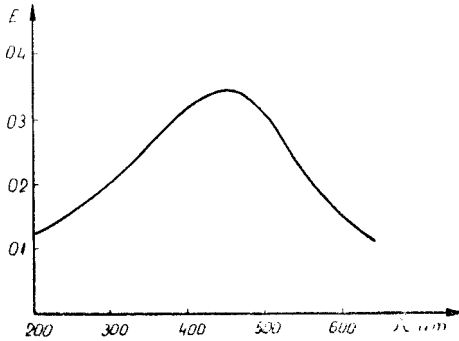


Fig. 1. Curba de adsorbție a unei soluții conținând 0,185 mg vanadiu în 50 ml soluție și 5 ml anisidină 1%.

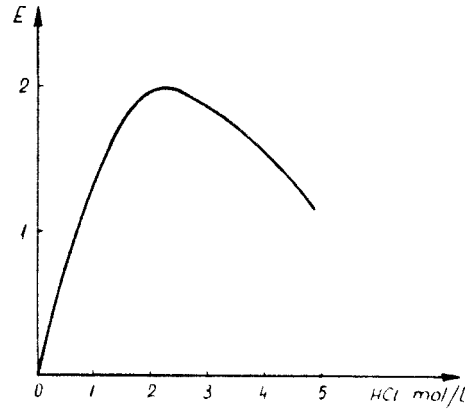


Fig. 2. Intensitatea culorii în funcție de concentrația în acid clorhidric exprimată în moli/litru.

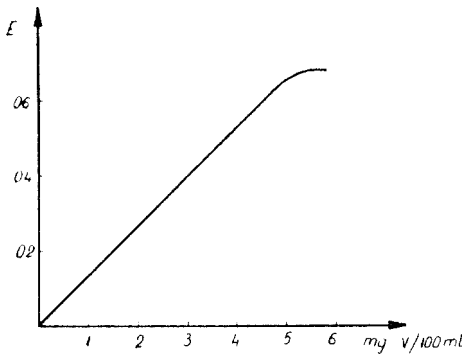


Fig. 3. Variația extincției în funcție de timp pentru o soluție care conținea 0,185 mg VV în 50 ml și 5 ml p-anisidină 1% la o concentrație de HCl = 2,21 m.

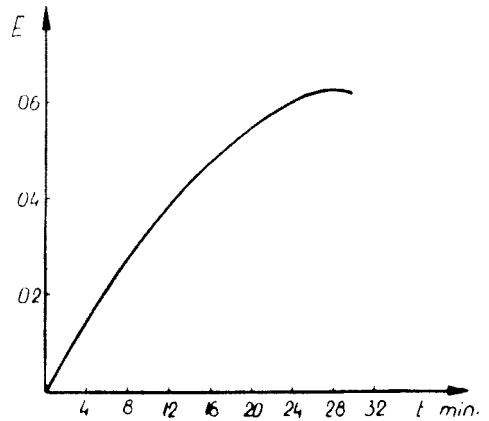


Fig. 4. Variația extincției în funcție de concentrație în VV. HCl 2,21 m p-anisidină 5 ml soluție 1%.

Calculând coeficientul molar de extincție pentru colorația obținută în condițiile optime de reacție, am găsit pentru acesta valoarea $\varepsilon = 1088$. ($\lambda = 440$ nm).

Modul de lucru. Proba care conține vanadiu între 0,15-și 1,5 mg VV se aduce într-un balon cotelat de 50 ml, se adaugă 5 ml soluție p-anisidină 1%, 10 ml HCl concentrat, se aduce la semn și se fotometrează după un interval de 25 de minute, utilizând un filtru albastru (430 nm) în cuva de 10 mm.

Ionii care interferează dând și ei o colorație cu p-anisidină, sînt: MnO_4^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} și alți oxidanți. Interferența fierului devine măsurabilă la o concentrație în Fe^{3+} egală cu 3 mg/50 ml, dar prin complexarea acestuia cu polifosfat de sodiu aceasta se elimină; s-a determinat în acest caz că Fe^{3+} astfel complexat nu mai interferează chiar și atunci cînd se află în concentrație de 50 mg/50 de ml.

Concluzii. S-a stabilit că V^V oxidează p-anisidina la un compus de culoare roșie cu un maxim de adsorbție la 440 nm. S-au determinat condițiile în care, folosind această reacție de culoare, V^V se poate determina colorimetric.

(Intrat în redacție la 23 decembrie 1966)

BIBLIOGRAFIE

1. D. Cantacuzinos, Practica Akad. Athenon **4**, 448 (1929).
2. L. Szebellédy, M. Ajtai, Magyar Gyógyszerésztud. **14**, 560 (1938).
3. L. Szebellédy, M. Ajtai, Mikrochem. J., **26**, 75 (1939).
4. G. Almási, Z. Nagy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **6**, 339 (1955).

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА П-АНИЗИДИН

(Резюме)

Авторы показывают, что V^V окисляет p-анисидин до соединения красного цвета, имеющего максимум адсорбции при 440 нм. Интенсивность окраски максимальна при концентрации HCl 2.21 моль/л и остается постоянной после 25 минут. Учитывая это, авторы предлагают колориметрическое определение ванадия при помощи p-анисидина в пределах концентрации 0.15—1.5 мг/50 мл — область, в которой экстинкция раствора подчиняется закону Ламбера-Бера.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF V^V USING AS REAGENT p-ANISIDINE

(Summary)

The authors show that V^V oxidizes p-anisidine to a compound of red colour with the adsorbtion maximum at 440 nm. The intensity of this colour is maximum at 2.21 M in HCl concentration and becomes constant after 25 minutes. Taking this into account, the authors suggest a colorimetric determination of vanadium by means of p-anisidine in the concentration range 0.15—1.5 mg/50 ml. In this range the extinction of solution obeys to Lambert-Beer's law.

MICRODOZAREA HALOGENILOR ÎN HALOGENNITROBENZENI

de

MARIA IONESCU, MARIA VĂGĂONESCU și ECATERINA BÖJTJE

Pentru dozarea halogenilor în combinațiile organice care reacționează cu piridina sau piperidina, Hunsdiecker [1] recomandă metoda Volhard. Deoarece halogenurile de piridiniu ale nitroderivaților aromatici, în mediu de piridină, dau reacții de culoare, în dozajul după Volhard nu se obțin rezultate satisfăcătoare. Menționăm că pe baza acestor reacții de culoare este posibilă identificarea halogennitrobenzenilor [2].

În consecință am recurs la alte metode și recomandăm, pentru microdozarea acestor halogeni ionizați, metoda mercurimetrică deoarece apariția culorii violete se poate percepe net. Efectuând dozarea cu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ în prezența difenilcarbazoniei cu indicator, am reușit să determinăm clorul și bromul din polinitroderivații aromatici halogenați. Iodderivații nu pot fi dozați astfel, din cauză că iodura mercurică este greu solubilă în apă. De asemenea mononitrohalogenbenzenii nu pot fi analizați, căci nu formează săruri de piridiniu [3]. Încercările cu chinolina nu au dat rezultat întrucît, față de piridină, această bază duce la o ionizare de numai 50% a halogenului.

Pentru microdozarea mercurimetrică pe care o propunem, am ținut cont de datele din literatură [4], pe care în parte le-am adaptat la condițiile determinărilor noastre, reușind să ne încadrăm în limita erorilor $\pm 0,3\%$.

Partea experimentală.

Reactivi folosiți: piridină p. a., etanol 96%, HNO_3 p. a. ($d = 1,40$), H_2O bidistilată, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ soluție 0,01 N, preparată din $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Factorul soluției s-a determinat cu NaCl p.a. în prezența difenilcarbazoniei). Difenilcarbazonă soluție 1%, în etanol.

Aparatul constă dintr-un flacon de 25 cm³, din sticlă Jena, cu șlif, prevăzut cu refrigerent ascendent; microbiuretă de 5 cm³; pipete de: 1; 2 și 10 cm³.

Modul de lucru.

Se cântăresc 3—5 mg substanță de analizat, se adaugă 1 cm³ piridină, 2 cm³ H_2O bidistilată și se încălzește la fierbere, cu un microbec, timp de 30 minute. După răcire se acidulează cu 2 cm³ HNO_3 , se adaugă 8 cm³ etanol, 1 cm³ indicator și se titrează cu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 N, pînă la apariția culorii violete.

Pentru dozarea bromderivaților se prelungește timpul de reacție la 60 minute.

Obs. Este necesar să se lucreze cu concentrații mari de indicator pentru a favoriza apariția complexului difenilcarbazonă ~ Hg^{2+} . De asemenea se va evita folosirea unui exces de piridină pentru a împiedica formarea combinațiilor acestei baze cu Hg^{2+} . Rezultatele determinărilor sînt date în următorul tabel:

Tabel 1

Substanța analizată	Halogen %		Δ %	Eroarea cea mai mare a datelor obținute față de valoarea teoretică	
	calc.	găsit*			
2,4-Dinitroclorbenzen	17,50	17,39	-0,11	-0,31	+0,26
		17,30	-0,20	-1,47	+0,66**
Clorura de 2,4-dinitro-fenilpiridiniu	12,59	12,50	-0,09	-0,27	+0,23
		12,79	+0,20	-0,57	+0,70**
		12,71	+0,12	-0,34	+0,37***
2,4-Dinitrobrombenzen	32,36	32,42	+0,06	-0,32	+0,37

* media a 10 determinări.

** determinări făcute fără adaus de etanol.

*** determinări executate în mediu apos la temperatura camerei.

(Intrat în redacție la 31 ianuarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Hunsdiecker, Ber. dtsh. chem. Ges., **76**, 264 (1943).
2. L. Légrádi, Mikrochim. Acta, **1965**, 1146.
3. M. Ionescu, M. Văgăonescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **5** (2), 135 (1960).
4. F. W. Cheng, Microchem. J. **3**, 537 (1959); W. Schöniger, Mikrochim. Acta, 1955, 123; Cs. Ömböly, E. Derzsi, Acta Pharm. Hung. **31**, 154 (1961); D. C. White, Mikrochim. Acta, **1961**, 449; C. Lăteanu, Manual de Chimie Analitică Cantitativă, ed. IV, Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 650.

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ ИЗ ГАЛОГЕННИТРОБЕНЗОЛОВ

(Резюме)

Описан точный метод микроопределения хлора и брома из галогеннитробензолов. Вещество кватернизируется пиридином, а ионизированный галоген определяется титриметрически $Hg(NO_3)_2$ 0,01 н. в присутствии дифенилкарбазона как индикатора. Титрование проводится в спиртно-водной среде после подкисления HNO_3 .

MICRODETERMINATION OF THE HALOGENS IN HALOGEN NITROBENZENS

(Summary)

A precise method for the microdetermination of the chlorine and bromine in the polynitrohalogenderivates is described. The organic compound is quaternarised with pyridine and the ionisated halogen is titrimetrically determined with $Hg(NO_3)_2$ 0.01 N in the presence of the diphenylcarbazone as indicator. The titration takes place in ethanolic-aqueous medium after an acidulation with HNO_3 .

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL ARGILELOR COLOIDALE DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA (VII)

Bentonita de la Gurasada (Reg. Hunedoara)

de

E. FELSZEGHY, E. STOICOVICI, L. LITERAT, P. KRÖBL, MARIA ILIEȘ și L. NAGY

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

Bentonita de la Gurasada, cunoscută de multă vreme ca un pământ decolorant cu bune proprietăți sorbante și detergente, formează un zăcămint cu rezerve vizibile remarcabile. Pentru valorificare a fost deschisă o carieră, materialul extras fiind folosit în scopuri industriale.

Pe această bentonită au fost efectuate următoarele determinări: analiza granulometrică; analiza mineralogică și chimică pe fracțiuni granulometrice; analiza termogravimetrică între temperaturile 20°C și 1000°C; adsorbția vaporilor de benzen pe fracțiuni granulometrice și evaluarea suprafețelor specifice.

1. Pentru determinarea compoziției granulometrice au fost îndepărtate mai întâi substanțele organice, prin tratare cu H₂O₂ 6%, pe baia de apă și calcarul (prezent în cantitate mică) prin tratare cu HCl diluat. Granulele cu dimensiuni mai mari ca 2 mm și fracțiunea cu diametrul cuprins între 2 mm și 0,25 mm au fost separate prin cernere umedă prin site de 2 mm și 0,25 mm și apoi uscate la 110°C.

Pentru determinarea fracțiunilor cu diametrul aparent mai mic ca 0,25 mm s-a efectuat analiza de sedimentare după metoda lui Atterberg, pe probe suspendate într-o soluție de amoniac 0,01 M și dispersate prin agitare mecanică timp de trei ore. Rezultatul analizei este arătat în tabelul 1.

Tabel 1

Compoziția granulometrică

Fracțiunea granulometrică		Conținut procentual
notată cu	Diametrul aparent	
I	peste 2 mm	0,71 %
II	2 mm — 0,25mm	11,35 %
III	0,25 — 0,02 mm	44,63 %
IV	0,02 — 0,002mm	27,32 %
V	sub 0,002 mm	12,52 %
Pierderi		3,47 %

Se constată o distribuire granulometrică inegală, în dezavantajul fracțiunii mijlocii și fine (IV, V) cu diametrul aparent mai mic ca 0,02 mm, care reprezentând la un loc cca 40% din masa materialului, nu egalează fracțiunea cu diametrul cuprins între 0,25 și 0,02 mm, prezentă în proporție de 44,6%. Se întâlnește în cantitate apreciabilă (11,35%) și componentul grosier (II) constituit din particule de 0,25 pînă la 2 mm mărime. Acesta, împreună cu fragmentele mai mari ca 2 mm (0,71%) se poate îndepărta ușor prin levigare sau prin cernere umedă.

2. *Analiza mineralogică.* Reziduu rămas prin spălarea repetată a materialului pe sitele de 0,25 respectiv 2 mm, este format din cuarț de temperatură înaltă, cuarț resorbit magmatic și din fragmente de roci de culoare cenușie deschisă, parțial bentonizate, provenite din rocile efuzive dezagregate.

Fracțiunea cu diametrul aparent cuprins între 0,25 și 0,02 mm. Se observă o structură neomogenă, materialul fiind format dintr-un amestec de granule cu diametrul variind între 0,10 și 0,25 mm și din alte granule mai fine și mai puțin numeroase, diametrul cărora este cuprins între 0,02 și 0,10 mm. Textura fiecărei granule este de agregat compact, avind o remarcabilă rezistență la frecare (presare).

Granulele nu sînt omogene nici sub raportul compoziției, ele fiind formate dintr-un agregat de cristale microlitice și criptocristaline de sericit și de montmorillonit, formate pe socoteala feldspatului și a fragmentelor de sticlă vulcanică andezitică, care a constituit sursa primară a bentonitei de la Gurasada.

Tot în această fracțiune mai sînt prezente următoarele minerale:

Feldspatul, păstrînd încă clivajul și aspectul de maelă, are o structură granulară cu contur neregulat. De cele mai multe ori este parțial alterat în sericit și montmorillonit. Granulele își păstrează încă rezistența mecanică și nu pot fi strivite prin presare sub lamela preparatului microscopic, așa cum se întîmplă cu agregatele din celelalte fracțiuni. Cuarțul granular cu contur neregulat, formează cristale izolate și rar întîlnite. Biotitul formează lamele brune spălăcite, incolore sau verzui. Limonitul apare în agregate răslețite sau ca pelicule la suprafața granulelor. Sericitul și montmorillonitul apar în amestec la suprafața feldspatului sau în alcătuirea granulelor.

Fracțiunea de 0,02 — 0,002 mm are o structură omogenă, fină. Se observă ici și colo lamele de sericit cu dimensiuni sub 0,02 mm și cu aspect lamelar. Masa fundamentală a fracțiunii o formează un agregat omogen de criptocristale.

Fracțiunea sub 0,002 mm. După structură, această fracțiune este și mai fină și mai omogenă, lipsind aproape complet lamelele de sericit.

În concluzie, materialul de la Gurasada formează fracțiuni de granulații diferite, dar cu o compoziție asemănătoare: un amestec de montmorillonit-sericit provenind din alterarea unui tuf andezitic. Fracțiunea grosieră este neomogenă atît structural cît și în privința compoziției. Carbonați nu au putut fi individualizați (microscopic) în fracțiunile granulometrice examinate.

3. *Compoziția chimică* a fost determinată pentru fracțiunile III, IV și V. Rezultatul analizei, raportat la materialul uscat la aer și la substanța lipsită de umiditate higroscopică, este prezentat în tabelul 2.

Tabel 2

Compoziția chimică pe fracțiuni granulometrice

Formula	% în fracțiunea cu apă higroscopică			% în materia uscată a fracțiunii		
	III	IV	V	III	IV	V
SiO ₂	64,30	62,63	64,91	71,22	69,65	70,62
Al ₂ O ₃	12,57	31,88	12,92	13,92	15,43	14,06
Fe ₂ O ₃	3,78	2,48	2,81	4,19	2,76	3,06
CaO	1,43	1,81	2,02	1,58	2,01	2,19
MgO	2,88	3,59	3,97	3,19	3,99	4,32
SO ₃	0,09	0,08	0,09	0,10	0,09	0,10
K ₂ O + Na ₂ O	0,75	0,75	0,80	0,82	0,84	0,88
Umiditate	9,71	10,07	8,07	—	—	—
P.C.	4,06	4,28	4,41	4,50	4,76	4,80
CO ₂	1,42	2,50	1,96	(în fracțiuni ale roci nedecarbonatate)		

Compoziția elementară corespunde componentelor mineralogice determinate prin analiza microscopică. Conținutul de bioxid de siliciu este destul de ridicat pentru a asigura necesarul din această componentă în montmorillonit (unde se cere un raport molecular SiO₂:Al₂O₃ = 4), în cuarțul liber și în ceilalți aluminosilicați determinați microscopic. Se confirmă repartizarea mai abundentă a sescvioxidului de fer din limonit în fracțiunea de argilă grosieră (III). Conținutul mai ridicat de oxizi alcalino-terosi în fracțiunea

fină (V) conținând conform analizei microscopice și termogravimetrice cel mai înalt procentaj de montmorilonit, arată că materialul de la Gurasada este un bentonit cu calciu.

4. *Analiza termogravimetrică* pe fracțiuni granulometrice s-a efectuat între temperaturile 20°C și 1000°C, folosind un dispozitiv de balanță termogravimetrică după L. Erdey, Fr. Paulik și J. Paulik [6]. Încălzirea s-a făcut în aer, în creuzet de porțelan, la un regim de creștere a temperaturii cu 10°C pe minut.

Curbele termogravimetrice (TG) și termoderivate (TGD) ale fracțiilor cu diametrul aparent de 0,25–0,02 mm (III), 0,02–0,002 mm (IV) și mai mic ca 0,002 mm (V) sunt arătate în figurile 3, 4 și 5. Ca termeni de comparație au fost înregistrate curbele TG și TGD pentru caolinul de Zetlitz „Imperial” (fig. 1)

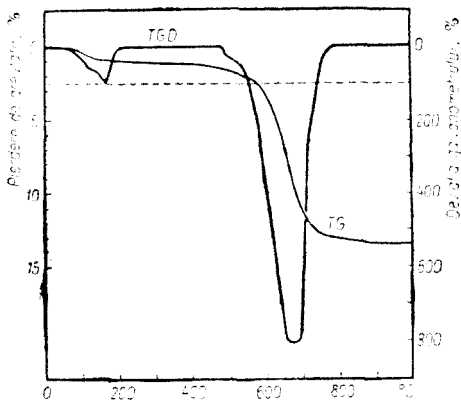


Fig. 1. Curbele termice TG și TGD pentru caolin de Zetlitz „Imperial” (R.S.C.).

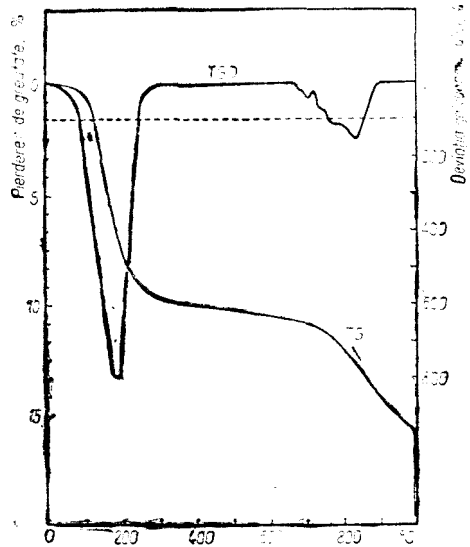


Fig. 2. Curbele termice TG și TGD pentru montmorilonit din bentonita de la Valea Chioarului (Regiunea Maramureș, Baia Mare).

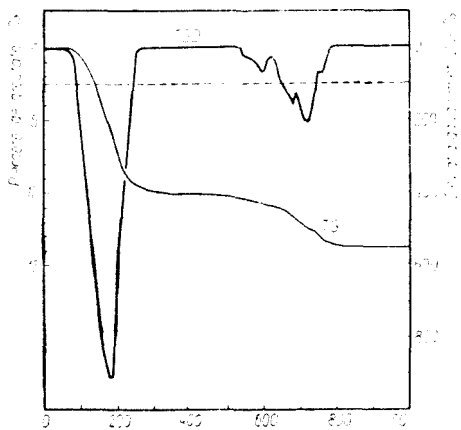


Fig. 3. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea III (0,25–0,02 mm) din bentonita de la Gurasada.

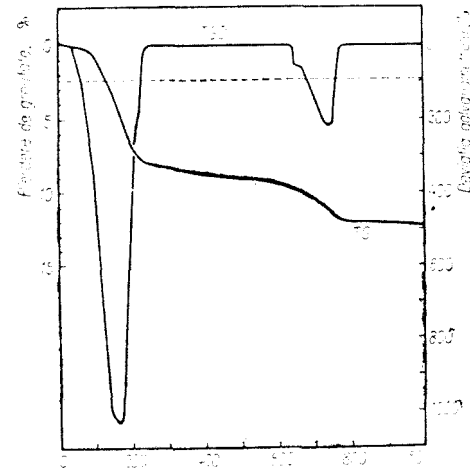


Fig. 4. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea IV (0,02–0,002 mm) din bentonita de la Gurasada.

și pentru fracțiunea montmorillonitică extrasă prin centrifugare la 3000 de rotații pe minut din bentonita de la Valea Chioarului (fig. 2).

În figura 3, pentru fracțiunea de argilă grosieră (III) cu diametrul particulelor cuprins între 0,25 – 0,02 mm apar mai multe maxime și minime relative pe diagrama termogravimetrică derivată demonstrând compoziția mineralogică neomogenă semnalată prin analiza microscopică. Pe curba termogravimetrică TG, acestor valori extreme le corespund numeroase paliere. La interpretarea datelor numerice respective am considerat că în domeniul de deshidratare lentă, între limitele de temperatură 200 C – 530 C,

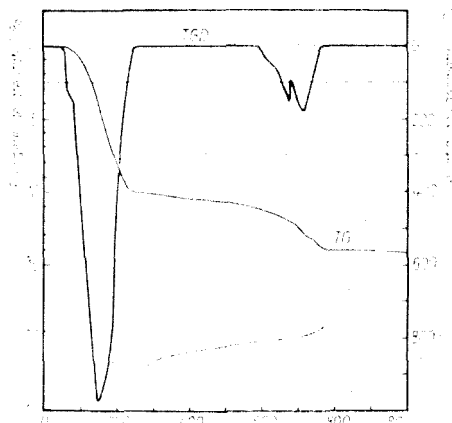


Fig. 5. Curbele termice TG și TGD pentru fracțiunea V (sub 0,002 mm) din bentonita de la Gurasada.

este eliminată apa din limonit, apa zeolitică și sînt distruse eventualele resturi de substanțe organice, înregistrîndu-se la un loc o pierdere de greutate de 0,63 %. Între 530 și 620 C a fost eliminată apa din sericit în proporție de 0,54 %, iar restul apei eliminate – 2,99 % – în domeniul maximului TGD dintre 620 C și 800 C cu punctul culminant la 710 C provine din montmorillonit. Se calculează astfel, în cifre rotunjite un conținut de 12% sericit și 58% montmorillonit în materialul uscat la aer, în concordanță cu analiza microscopică, prin care s-a apreciat un conținut de sericit de aproximativ 10% și de montmorillonit mai mare ca 50%.

În fracțiunea mijlocie IV, cu diametrul între 0,02 și 0,002 mm, în același interval de temperatură s-a determinat un conținut de sericit de 12%, și 59,3% montmorillonit. În cazul fracțiunii granulometrice fin disperse (cu diametrul aparent mai mic ca 0,002 mm) alături foarte regulată a curbei TGD în domeniul celei mai intense eliminări de apă (prezentînd doar un palier nesemnificativ la 620 C) nu permite diferențierea apei eliminate din sericit și din montmorillonit. Ținînd cont de datele analizei microscopice care semnalează imputînarea semnificativă a lamelor de sericit, din cantitatea de apă eliminate peste 530 C se calculează un conținut de 70% în montmorillonit și din montmorillonit.

În tabelul 3 este prezentat rezultatul analizei termogravimetrică pentru materialul cu umiditate higroscopică și pentru materialul din care apa higroscopică a fost eliminată prin încălzire la 200 C.

Tabel 3

Analiza termogravimetrică pe fracțiuni

Granulația; mm	Fracțiunea granulometrică		
	III	IV	V
	0,25 - 0,02	0,02 - 0,002	sub 0,002

a) În materialul cu umiditate higroscopică

Umiditate higroscopică %	9,71	10,07	8,07
P.C. sub 530 C %	0,63	0,77	0,93
Apă de constituție din sericit %	0,54	0,55	—
Sericit %	11,9	12,2	*
Apă de constituție din montmorillonit %	2,89	2,96	3,48
Montmorillonit %	57,9	59,3	69,7

b) În substanța fără umiditate higroscopică

P.C. sub 530 C %	0,70	0,86	1,01
Apă de constituție din sericit %	0,60	0,61	—
Sericit %	13,2	13,5	*
Apă de constituție din montmorillonit %	3,21	3,29	3,79
Montmorillonit %	64,06	65,90	75,8

* Însoțește în mica proporție montmorillonitul.

Conținutul mediu de montmorillonit în cele trei fracțiuni examinate este de aproximativ 66%, în materialul eliberat de umezeală prin încălzire la 200 C. Nesocotind părțile montmorillonitice prezente în fracțiunile cu diametrul mai mare ca 0,25 mm, rezultă că montmorillonitul reprezintă în cifră rotundă cea 55 % din materialul integral (uscăt) al roci. În roca cu umiditate naturală conținutul de montmorillonit se evaluează la 50%.

5. *Structura și proprietățile sorbante* au fost studiate pe fracțiunile III, IV și V, reprezentind la un loc 83,5% din masa materialului și conținind fiecare peste 50% montmorillonit. S-a urmărit desorbția benzenului, aplicind metoda cinetică de desorbție a lui G. N i a c ⁴, care dă rezultate mulțumitoare pentru evaluarea suprafeței specifice și chiar a repartiției porilor după volum și rază.

Desorbția benzenului pe fracțiunea de 0.25 — 0.02 mm

Tabel 4

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,000	0,2028	0,2750
11	0,600	0,0828	0,1120
12	0,584	0,0728	0,0984
13	0,523	0,0628	0,0846
14	0,478	0,0528	0,0714
15	0,420	0,0428	0,0580
16	0,345	0,0328	0,0444
17	0,221	0,0228	0,0308
18	0,105	0,0128	0,0173
19	0,064	0,0078	0,0105

Desorbția benzenului pe fracțiunea de 0.02 — 0.002 mm

Tabel 5

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,000	0,1543	0,2620
9	0,625	0,0543	0,0923
10	0,546	0,0443	0,0752
11	0,476	0,0343	0,0582
12	0,370	0,0243	0,0413
13	0,198	0,0143	0,0243
14	0,027	0,0043	0,0073

Desorbția benzenului pe fracțiunea sub 0.002 mm

Tabel 6

Nr. crt.	p/p ₀	Benzenul adsorbit g	Benzenul adsorbit g/g
1	1,000	0,2934	0,2510
11	0,834	0,1734	0,1480
12	0,815	0,1634	0,1400
13	0,800	0,1534	0,1310
14	0,795	0,1434	0,1230
15	0,778	0,1334	0,1140
16	0,762	0,1234	0,1060
17	0,734	0,1134	0,0970
18	0,725	0,1034	0,0886
19	0,665	0,0934	0,0800
20	0,633	0,0834	0,0714
21	0,600	0,0734	0,0628
22	0,525	0,0634	0,0542
23	0,457	0,0534	0,0456
24	0,346	0,0434	0,0370
25	0,220	0,0334	0,0285
26	0,175	0,0284	0,0243
27	0,117	0,0234	0,0200

În tabelele 4,5 și 6 sînt redată numai valorile punctelor de pe izotermele de desorbție din domeniul care interesează la calculul suprafeței specifice. Celelalte valori netrecute în tabele sînt reprezentate în diagramele din figura 6.

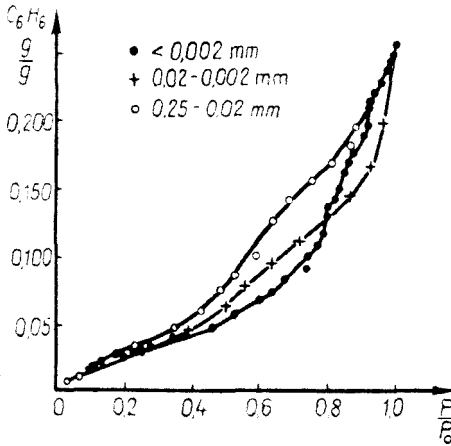


Fig. 6. Izotermele de desorbție a vaporilor de benzen pe bentonita de la Gurasada.

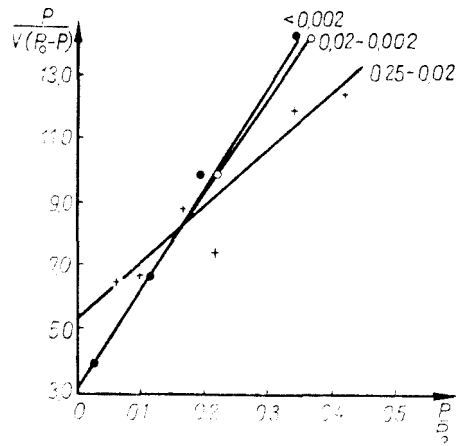


Fig. 7. Linearizarea B.E.T. pentru izotermele de desorbție ale vaporilor de benzen.

Pentru a calcula suprafețele specifice pe fracțiuni, în tabelele 7, 8 și 9 se prezintă valorile pentru volumul de benzen adsorbit în ml/g, precum și valoarea $p/V(p^0-p)$ obținută prin linearizare BET. Valorile apar numai pentru presiunile relative 0,05 și 0,35, limite ale domeniului de valabilitate a teoriei BET.

Din aspectul izotermelor de desorbție se constată că toate fracțiunile studiate au comportare asemănătoare în special în domeniul presiunilor relative mici. Suprafața specifică obținută prin aplicarea calculului după BET este pentru fracțiunea grosieră (III) $250\text{ m}^2/\text{g}$, iar pentru fracțiunile fine (IV și V) aproape identică: $160\text{ m}^2/\text{g}$. Fracțiunea III, cu diametrul de $0,25-0,02\text{ mm}$ posedă porozitate accentuată, ilustrându-se acest lucru prin forma izotermelor, care se detașează în domeniul presiunilor relative 0,6-0,9 de celelalte fracțiuni.

Tabel 7

Desorbția benzenului pe fracțiunea $0,25-0,02\text{ mm}$, linearizare BET

Nr. crt.	p/p_0	Benzenul adsorbit g/g	$\frac{p}{V(p_0-p)}$
16	0,345	0,0444	11,88
17	0,221	0,0308	7,46
18	0,105	0,0173	6,78
19	0,064	0,0105	6,50

Suprafața specifică : $255\text{ m}^2/\text{g}$

Desorbția benzenului pe fracțiunea 0,02 – 0,002 mm, linearizare BET

Tabel 8

Nr. crt.	p/p_0	Benzenul adsorbit g/g	$\frac{p}{V(p_0 - p)}$
12	0,370	0,0413	14,20
13	0,198	0,0243	9,88
14	0,027	0,0073	3,86

Suprafața specifică: 158 m²/g

Desorbția benzenului pe fracțiunea sub 0,002 mm, linearizare BET

Tabel 9

Nr.crt.	p/p_0	Benzenul adsorbit g/g	$\frac{p}{V(p_0 - p)}$
24	0,346	0,0370	14,30
25	0,220	0,0285	9,90
26	0,175	0,0243	8,75
27	0,117	0,0200	6,64

Suprafața specifică: 160 m²/g

Se confirmă constatările noastre asupra altor bentonite (3) că fracțiunile mari prezintă o suprafață totală mai extinsă decît fracțiunile sub 0,02 mm diametrul. Aceasta duce la ideea că materialul integral prezintă proprietăți de absorbție mai bune decît fracțiunile separate.

6. *Concluzii.* Materialul de la Gurasada a luat naștere prin alterarea unui tuf andezitic. Masa fundamentală a rocei este formată dintr-un amestec de montmorillonit și sericit, care formează un agregat omogen de criptocristale în fracțiunile de argilă mijlocie și fină (cu diametrul de 0,002-0,02 mm respectiv mai mic ca 0,002 mm), cea mai bogată în montmorillonit fiind fracțiunea fină. Mineralele accesorii — cuarțul granular, feldspatul, biotitul și limonitul — apar bine individualizate mai ales în fracțiunea de argilă grosieră care reprezintă 45% din masa rocei și posedă cele mai bune proprietăți sorbante, avînd suprafața specifică de 250 m²/g. La fracțiunea mijlocie și la cea fină suprafața specifică are valoarea de 160 m²/g. Este deci justificată întrebuițarea integrală (în stare neactivată chiar) a materialului ca pămînt decolorant. Granulele mai mari ca 0,25 mm sînt formate din cuarț α și din fragmente parțial bentonizate ale rocei inițiale.

Roca conține 50% montmorillonit, determinat prin analiză termogravimetrică.

(Intrat în redacție la 27 februarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulesăr, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici, Inst. Politehnic Cluj, Lucr. științifice, **1**, 31 (1958); **2**, 145: 159 (1959).
2. E. Felszeghy, M. Ilieș, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **4** (2), 175–192 (1959) aceeași și I. Soos, Ibid., **7** (1) 87–97 (1962).
3. E. Felszeghy, E. Stoicovici, L. Nagy, P. Kröbl, L. Literat și M. Ilieș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8** (2), 95–105 (1963).
4. G. Niac, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **3** (2), 77 (1958).
5. E. Felszeghy și L. Literat, Inst. Politehnic Cluj, Lucr. științifice, **2**, 171 (1959).
6. Ungarische Patent-Anmeldung 2251/P.A. —417 (1954).

К ИССЛЕДОВАНИЮ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ГЛИН СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ РУМЫНИИ (VII)

Бентонит из Гурасада (Область Хунедоара)

(Резюме)

Бентонит из Гурасада образовался выветриванием андезитового вулканического туфа. Из этой обесцвечивающей земли был определен гранулометрический состав посредством изоляции фракций с диаметром больше 2 мм; между 2 мм и 0,25 мм; 0,25—0,02 мм; 0,02—0,002 мм и меньше 2 мм, последовательно обозначенных через I, II, III, IV и V. Минералогический анализ по фракциям, в согласии с данными химического и термического анализов, показывает, что основная масса породы составлена из смеси монтмориллонита и серицита, являясь однородным агрегатом криптокристаллов во фракциях IV и V. Наиболее богатой монтмориллонитом является фракция V. Побочные минералы — зернистый кварц, фельшпат, биотит и лимонит — отчетливо появляются главным образом во фракции грубозернистой глины (III), которая представляет 45% массы породы. После выделения гигроскопической воды, в соответствии с данными термогравиметрического анализа, проведенного между 20 и 1000 С, фракции III, IV и V содержат 58%, соответственно 59,3% и 70% монтмориллонита. Серицит, который находится в пропорции приблизит. 12%, во фракциях III и IV представляет лишь несколько процентов в тонкой фракции V. Интегральный материал породы (содержащий и гигроскопическую воду) содержит 50% монтмориллонита.

Адсорбирующие свойства были определены десорпцией бензоловых паров. Наилучшей с этой точки зрения является фракция грубозернистой глины III, которая имеет специфическую поверхность 250 м²/г, по сравнению с 160 м²/г, поверхности средней и тонкой фракций (IV, V). Следовательно, интегральный материал является хорошей обесцвечивающей землей.

BETRÄGE ZUR UNTERSUCHUNG DER AUS DER SOZIALISTISCHEN REPUBLIK RUMÄNIEN STAMMENDEN KOLLOIDALEN TONE (VII)

Das Bentonit von Gurasada (Region Hunedara)

(Zusammenfassung)

Das Bentonit von Gurasada entstand durch Verwitterung eines vulkanisches andesitischen Tuffes. Die granulometrische Komposition dieser Bleicherde wurde durch Trennung der Fraktionen bestimmt: grösser als 2 mm; zwischen 2 mm und 0,25 mm; 0,25-0,02 mm; 0,02-0,002 mm und kleiner als 0,002 mm, sukzessiv mit I, II, III, IV, und V bezeichnet. Die mineralogische Analyse der Fraktionen (im Einklang mit den Ergebnissen der chemischen und thermischen Analyse) zeigt daß der Grundbestandteil des Gesteines aus einem Gemisch von Montmorillonit und Serizit besteht. Dieses liegt in den Fraktionen IV und V als homogenes Aggregat von Kryptokristallen vor. Den größten Montmorillonitgehalt weist die Fraktion V auf. Die Begleitminerale: körniger Quarz, Feldspat, Biotit und Limonit erscheinen gut individualisiert besonders in der groben Tonfraktion (III), welche 45% der Gesteinsmaße darstellt. Nach Entfernung des hygroskopischen Wassers, enthalten die Fraktionen III, IV und V, 58%, bzw. 59,3 und 70% Montmorillonit, im Einklang mit den zwischen 20°C und 1000 C durchgeführten thermogravimetrischen Analysen. Das Serizit, welches in einem Verhältnis von 12% in den Fraktionen III und IV vorhanden ist, stellt nur einige Prozente in der V (feinen) Fraktion dar. Das Gesamtmaterial des Gesteines (zusammen mit der Feuchtigkeit) enthält 50% Montmorillonit. Die Adsorptionsfähigkeit wurde durch Desorption von Benzoldämpfen bestimmt. Von diesem Standpunkte aus ist die Fraktion III, die eine spezifische Oberfläche von 250 m²/g besitzt, die beste. Bei den Fraktionen IV und V wurde eine spezifische Oberfläche von je 160 m²/g bestimmt. Folglich stellt das gesamte Material eine gute Bleicherde dar.

ECHILIBRE DE FAZĂ ÎN SISTEMELE TERNARE LICHIDE APĂ-FENOL-CUMEN ȘI APĂ-ACETONĂ-CUMEN

de

AUGUSTIN POP, GHEORGHE WEISS și ANA VÁNYOLÓS

În cercetarea defenolării, prin extracție lichid-lichid a apelor reziduale, rezultate în procesul fabricării fenolului prin procedeul „Cumen”, era necesar studiul unor echilibre în sisteme apă-fenol-hidrocarbură, substanțe ce se găsesc în fluxul tehnologic al acestui proces. În literatură se găsesc studiate o serie de astfel de sisteme, ca :

Sistemul apă-fenol-benzen [1-5, 7], sisteme conținând apă, fenol și hidrocarburi nearomatice (6, 7); sistemul apă-fenol-toluen [7] și sistemul apă-fenol-metilstiren [8-9].

În procesul de fabricare a fenolului prin procedeul cumen, trebuie să ținem seamă de sistemul apă-fenol-cumen (izo-propil-benzen), care nu a fost încă studiat. Studiul acestui sistem face obiectul acestei lucrări. De asemenea, ținând seamă de prezența sistemului apă-acetonă-cumen, în același proces tehnologic, și evident în apele reziduale rezultate, am studiat și acest sistem, care nu este amintit în literatură.

În continuare am studiat parțial echilibrul cuaternar apă-fenol-cumen-acetonă folosind ca fază organică un amestec de compoziție constantă de 90% cumen și 10% acetonă.

Partea experimentală.

Materialele utilizate.

- Fenol recristalizat și distilat având temperatura de topire 40,9°C.
- Izopropil benzen (cumen) de puritate mai bună de 99,8%, având $n_D^{20} = 1,4915$ și temperatura de fierbere de 152,4°C la presiunea de 760 mm Hg.
- Acetonă purificată de substanțele reducătoare, fracționată și uscată pe zeolit de tip 3A. Constante fizice: $n_D^{20} = 1,3590$; temperatura de fierbere 56,2°C la 760 mm col. Hg.
- Apă distilată.

Studiul echilibrelor în sistemele arătate s-a făcut la temperatura de 20°C, prin agitarea vie a amestecurilor de faze timp de 30 de minute, urmată de separarea fazelor prin centrifugare, la aceeași temperatură și determinarea compoziției acestora prin analiză chimică, asociată cu cromatografia gaz-lichid. Aceste date au determinat liniile conodice.

Stabilirea curbelor de miscibilitate (curbele binodale) s-a făcut prin metoda titrării la temperatura de 20°C. Prezentăm în continuare rezultatele experimentale.

1. Sistemul apă-fenol-cumen. Datele titrării sînt cuprinse în tabelul I.1.

Tabel 1.1

Nr. experienței	Conținut cumen %, în greutate	Conținut fenol %, în greutate	Conținut apă %, în greutate
1	—	71,428	28,572
3	3,800	72,200	24,000
4	8,000	72,000	20,000
5	17,030	68,120	14,850
6	26,730	62,380	10,890
7	36,818	55,227	7,955
8	47,259	47,259	5,482
9	57,339	38,222	4,439
10	78,920	19,730	1,350
11	—	7,770	92,230
11	0,0253	7,225	92,750
13	0,0169	3,2831	96,700
14	0,0120	—	99,988

Diagrama de miscibilitate (fig. 1) este o diagramă tipică sistemelor ternare cu două domenii de miscibilitate. Unul dintre aceste domenii este puternic redus. Dreptele conodice s-au construit după datele de echilibru din tabelul 1.2.

În tabelul 1.2. sînt prezentate raporturile de distribuție ale fenolului între faza apoasă și faza organică.

Se constată o abatere însemnată de la linearitate a acestor raporturi, cu o variație foarte mare în intervalul 0,1–0,85 pentru concentrații de fenol în apă cuprinse între 6,2–0,12%. Din diagrama corespunzătoare și variația raportului de distribuție tragem concluzia că, folosind acest sistem, nu s-ar putea face în condiții economice defenolarea avansată a apelor reziduale.

2. Sistemul apă-acetonă-cumen. Curba binodală corespunzătoare a fost construită pe baza datelor din tabelul 2.1.

Diagrama corespunzătoare este reprezentată în figura 2. Sistemul admite un singur domeniu de miscibilitate, cu punctul critic de miscibilitate de compoziție: apă 16,76%, acetonă 66,60%, și cumen 16,64%. Dreptele conodice s-au construit pe baza datelor de echilibru din tabelul 2.2.

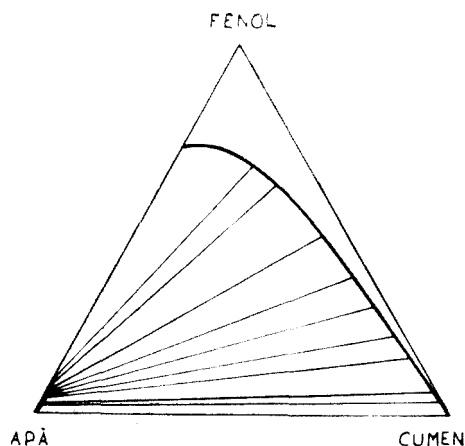


Fig. 1.1.

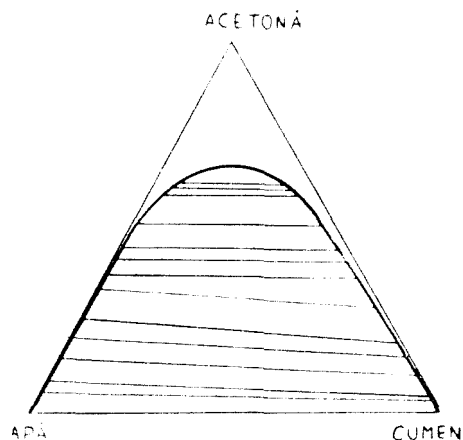


Fig. 2.1.

Tabel 1.2

Nr. exp.	Faza apoasă			Faza organică			Raport de distribuție *
	% g			% g			
	Fenol	Apă	Cumen	Fenol	Apă	Cumen	
1	6,180	93,798	0,022	62,000	8,60	29,400	0,0996
2	5,700	94,279	0,021	44,800	4,30	50,400	0,1270
3	5,350	94,630	0,020	37,900	4,00	58,100	0,1410
4	5,050	94,931	0,019	29,900	2,20	67,900	0,1690
5	4,750	95,292	0,018	21,900	1,50	76,600	0,2180
6	4,320	95,663	0,017	16,100	1,10	82,800	0,2680
7	3,050	96,934	0,016	6,800	0,35	92,850	0,4420
8	2,200	97,785	0,015	4,010	0,18	95,810	0,5500
9	1,720	98,266	0,014	2,840	0,11	97,050	0,6060
10	0,975	99,011	0,013	1,410	0,05	98,540	0,6900
11	0,505	99,482	0,013	0,596	0,02	99,384	0,8410
12	0,115	99,872	0,012	0,136	0,01	99,854	0,8440

* Raportul de distribuție K = $\frac{\% \text{ g fenol în faza apoasă}}{\% \text{ g fenol în faza organică}}$

Tabel 2.1

Nr. experienței	Conținut cumen % în greutate	Conținut acetona % în greutate	Conținut apă % în greutate
1	1,57	51,50	46,93
2	3,07	58,34	38,59
3	7,13	64,19	28,68
4	11,64	65,99	22,37
5	16,66	66,66	16,66
6	21,97	65,90	12,13
7	27,57	64,33	8,10
8	38,31	57,46	4,23
9	48,63	48,63	2,74
10	58,93	39,29	1,78
11	79,52	19,88	0,60
12	0,50	39,80	59,70
13	0,19	29,94	69,87
14	0,09	19,99	79,99

Raportul de distribuție al acetonei în apă variază cu conținutul acetonei în sistem, de la 1,008 la 2,444, pentru concentrații ale acetonei în fază apoasă cuprinse între 61,50 - 0,22. Deci, la concentrații mici, acetona este distribuită mai mult în faza apoasă decât în faza organică.

3. Sistemul apă-fenol-cumen-acetonă. Sistemul s-a studiat cuprinzând ca fază organică un amestec de compoziție constantă: cumen 90% și acetona 10%. În presupunerea că această compoziție nu s-ar modifica în diferite echilibre de faze, am tratat amestecul ca un sistem ternar, al cărui componenți sînt: apa, fenolul și soluția de 10% acetona în cumen.

Tabel 2.2

Nr. exp.	Faza apoasă			Faza organică			*Raport de distribuție al acetonei
	‰ g			‰ g			
	Acetonă	Apă	Cumen	Acetonă	Apă	Cumen	
1	62,67	31,53	5,80	62,04	6,20	31,76	1,010
2	61,50	33,50	5,00	61,00	5,60	33,40	1,008
3	59,50	36,70	3,80	59,00	4,60	36,40	1,008
4	51,81	46,39	1,80	51,17	3,00	45,83	1,012
5	46,00	53,00	1,00	45,20	2,20	52,34	1,017
6	42,70	56,50	6,80	41,30	2,00	56,70	1,033
7	38,60	61,00	0,40	36,70	1,60	61,70	1,051
8	34,40	65,30	0,30	28,80	1,20	70,00	1,195
9	26,50	73,10	0,24	19,50	0,80	79,70	1,358
10	21,39	78,41	0,20	15,02	0,60	84,38	1,424
11	15,37	84,47	0,16	10,27	0,40	89,33	1,489
12	9,10	90,76	0,14	4,90	0,20	94,90	1,857
13	6,04	93,86	0,10	3,02	0,10	96,88	2,000
14	4,08	—	—	1,99	—	—	2,050
15	1,13	—	—	0,49	—	—	2,306
16	—	—	—	0,09	—	—	2,444

$$* K = \frac{\% \text{ g acetona în faza apoasă}}{\% \text{ g acetona în faza organică}}$$

Tabel 3.1

Nr. experienței	Soluție acetonă 10 ‰ în cumen	Fenol ‰ în greutate	Apă ‰ în greutate
1	—	71,430	28,570
2	3,830	72,740	23,430
3	8,060	72,580	19,360
4	17,150	68,600	14,250
5	26,840	62,610	10,550
6	37,010	55,500	7,490
7	47,440	47,440	5,120
8	57,810	38,530	3,660
9	78,890	19,730	1,380
10	99,602	0,000	0,398
11	0,008	0,000	99,992
12	0,032	5,305	94,663
13	0,025	4,748	95,227
14	0,016	2,914	97,070
15	0,012	0,981	99,007
16	—	7,770	92,230

Ca urmare s-a studiat, și în acest caz, o curbă binodală potrivit datelor din tabelul 3.1. Diagrama corespunzătoare (fig. 3) admite de asemenea două domenii de solubilitate dintre care unul foarte puternic restrâns. Dreptele conodice, construite după datele de echilibru arătate în tabelul 3.2., indică un raport de distribuție a fenolului între faza apoasă și faza organică destul de favorabil pentru extracție.

Se constată că, prin introducerea acetonei în sistem, variația raportului de distribuție a fenolului între cele două faze este mai mică în raport cu concentrația, tinzând către o liniarizare, și de asemenea raportul de repartitie a acetonei între cele două faze scade simțitor față de cazul sistemului apă--acetonă-cumen.

Concluzii. Din studiul întreprins se poate deduce că o defenolare practică a apelor reziduale, folosind sistemul apă-fenol-cumen, nu se poate face mai avansat decât pînă la un conținut în jur de 0,1% fenol în apă, ceea ce s-ar putea realiza în cca. 7–8 echilibre, dacă raportul cumen: apă este de 1 : 1.

În schimb folosind același raport de solvent: apă, ca solvent înțelegînd amestecul cumen-acetonă arătat, apele reziduale se pot defenola, numai în cuprinsul a cca. 5 echilibre, pînă la un conținut de cca. 20 mg fenol/l. Așadar acest sistem ar putea fi utilizat avantajos, pentru defenolarea avansată a apelor reziduale.

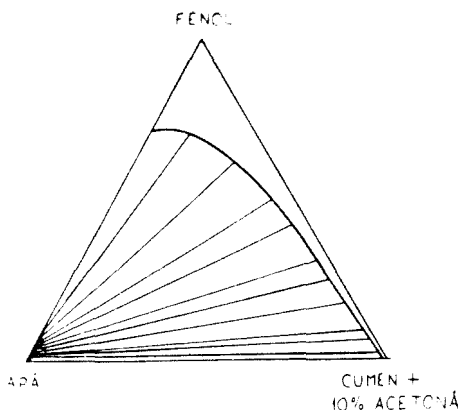


Fig. 3.1.

Tabel 3.2

Nr. experienței	Faza apoasă		Faza organică		Raport de distribuție K	
	‰ g		‰ g		Fenol	Acetonă
	Fenol	Acetonă	Fenol	Acetonă		
2	6,125	0,23	79,900	2,56	0,0865	0,0898
2	5,690	0,45	62,100	4,11	0,0916	0,1093
3	4,920	0,58	50,900	4,50	0,0967	0,1288
4	4,300	0,80	42,900	4,38	0,1002	0,1826
5	4,120	1,20	32,000	5,39	0,1280	0,2226
6	3,300	1,55	25,400	5,60	0,1310	0,2767
7	2,640	2,21	17,850	5,32	0,1480	0,4154
8	1,760	3,40	9,600	4,63	0,1850	0,7343
9	1,300	3,90	6,000	4,04	0,2170	0,9653
10	0,940	4,50	4,170	3,70	0,2250	1,2162
11	0,513	4,85	1,870	3,32	0,2740	1,4608
12	0,265	5,03	0,946	2,80	0,2800	1,7964
13	0,065	5,20	0,220	2,70	0,2970	1,9259

(Intrat în redacție la 27 februarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. J. A. Campbell, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1158 (1944).
2. A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2789 (1953).
3. M. Hirata și S. Fujita, *Kagaku Kikai* **21**, 201 (1957) *Chem. Abstr.* **51**, 9281 e (1957).
4. G. Tagliavini și G. Arich, *Ricerca sci.*, **28**, 2557 (1958). *Chem. Abstr.* **53**, 14 666 b (1959).
5. Z. Ziolkowski, J. Naumowicz și K. Makomaski, *Chem. Stosowana* **3**, 475 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 14 806 g (1960).
6. T. Ashara și C. Kimura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **56**, 702 (1953); *Chem. Abstr.*, **48**, 12 011 i (1954).
7. T. Takahashi și T. Yamamoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **59**, 639 (1956); *Chem. Abstr.* **52**, 4966 e, 4966 g (1958).

8. L. J. Shcherbak, S. Sh. Byk și M. E. Aerov, Zhur. Priklad. Khim., **28**, 1120 (1955) și **29**, 353 (1956).
 9. S. Sh. Byk, R. G. Stroiteleva și M. E. Aerov, Zhur. Priklad. Khim., **29**, 1880 (1956).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКИХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ: ВОДА-ФЕНОЛ-КУМОЛ И ВОДА-АЦЕТОН-КУМОЛ

(Резюме)

В рамках исследования, проведенного авторами относительно дефеноляции остаточных вод, полученных при производстве фенола способом „Кумол“, возникла необходимость изучения упомянутых систем. В работе представлены данные равновесия в системах: вода-фенол-кумол, вода-ацетон-кумол и вода-фенол-(кумол+10%-ный ацетон). Построены двухузловые кривые и коноды изучаемых систем. В таблицах, содержащих данные равновесия, представлены и отношения распределения фенола в системах, содержащих этот компонент. Выводится, что система вода-фенол-(кумол+10%-ный ацетон) подходит для повышенной дефеноляции остаточных вод до 20 мг фенола/л, если работать с отношением растворитель: вода = 1:1 и с обменом массой в 5 равновесиях.

ÉQUILIBRES DE PHASE DANS LES SYSTEMES TERNAIRES LIQUIDES : EAU-PHÉNOL-CUMÈNE ET EAU-ACÉTONE-CUMÈNE

(Résumé)

Au cours de recherches menées par les auteurs sur la déphénolation des eaux résiduelles résultant de la fabrication du phénol par le procédé „Cumen“, est apparue la nécessité d'étudier les systèmes sus-mentionnés. Le présent travail expose les données d'équilibre dans les systèmes: eau-phénol-cumène; eau-acétone-cumène et eau-phénol-(cumène+10% acétone). On a construit les courbes binodales et les conodes des systèmes étudiés. Les tableaux des données d'équilibre présentent aussi les rapports de distribution du phénol dans les systèmes contenant ce composant. On en déduit que le système eau-phénol-(cumène+10% acétone) est indiqué pour une déphénolation poussée des eaux résiduelles, soit jusqu'à 20 mg de phénol/l, si l'on travaille avec le rapport solvant: eau = 1:1 et un échange de masse en 5 équilibres.

DETERMINAREA INDIULUI(III) PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON III

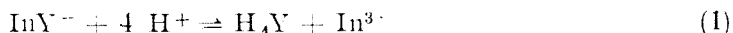
de

IOAN AL. CBIȘAN, MARIA-IRINA ONIȘOR, RODICA RUSU,
ECATERINA GÖRBE și CARMEN-LUCIA OPRESCU

Pentru determinarea indiului cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), pînă în prezent s-au dat relativ multe procedee. Astfel, indiul s-a determinat prin titrare directă, prin retitrarea excesului de complexon, prin metode fizico-chimice etc. Unele dintre aceste procedee au fost aplicate și la determinarea indiului din amestecuri.

În cele ce urmează se prezintă o metodă nouă pentru determinarea indiului(III) prin retitrarea excesului de complexon III cu FeCl_3 și o variantă nouă și concretă a procedurii amintit de F l a s c h k a [1, 2] pentru determinarea indiului(III) prin retitrarea excesului de complexon III cu soluție de sulfat de cupru. Ambele metode sînt bazate pe un scurt studiu teoretic al condițiilor de formare ale etilendiamin-tetraacetatului de indiu(III) (notat InY^-) în funcție de aciditatea mediului de reacție.

Descompunerea acidă a complexonatului de indiu(III) are loc conform reacției:



care este în fond o reacție de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre [3] și pentru care este valabilă formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{InY}^-} \cdot c_0 \cdot \beta^2}{K_{\text{H}_4\text{Y}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (2)$$

unde: K_{InY^-} și $K_{\text{H}_4\text{Y}}$ sînt constante de stabilitate, c_0 este concentrația analitică inițială a etilendiamintetraacetatului de indiu(III), iar β este gradul de descompunere acidă a InY^- în reacția (1).

Considerînd un grad de descompunere acidă de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$), 1% ($\beta = 10^{-2}$), 99% ($\beta = 0,99$) și 99,9% ($\beta = 0,999$) și admițînd următoarele constante: $K_{\text{InY}^-} = 10^{24,95}$ [4] și $K_{\text{H}_4\text{Y}} = 10^{21,09}$ [5], după efectuarea calculelor se obțin datele trecute în tabelul 1. Aceste date arată că etilendiamintetraacetatul de indiu(III) începe să se formeze chiar în medii puternic acide ($\text{pH} < 0$), iar la $\text{pH} = 0,8$ —

Tabel 1

β	c_0			
	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
0,999	$10^{1,72}_1$	$10^{1,47}$	$10^{1,22}_1$	$10^{0,97}$
0,99	$10^{1,47}$	$10^{1,22}_1$	$10^{0,97}$	$10^{0,72}$
10^{-2}	$10^{-0,64}$	$10^{-0,29}$	$10^{-0,54}$	$10^{-0,72}$
10^{-3}	$10^{-0,54}$	$10^{-0,79}$	$10^{-1,04}$	$10^{-1,29}$

— 1,3 este practic total format. Ca atare, determinarea complexonometrică a indiului(III) se poate efectua foarte bine la $\text{pH} > 1$, așa cum reiese din metodele descrise mai jos.

Modul de lucru. 1. *Determinarea prin retitrarea excesului de complexon III cu FeCl_3 .* La soluția slab acidă ce conține 7–45 mg In^{3+} în 40–50 cm^3 se adaugă un exces dintr-o soluție de complexon III 0,02 M, 10 cm^3 soluție de HCl 0,1 M (astfel încît pH-ul soluției să fie 2–4), se diluează la 80–100 cm^3 , se adaugă 2–3 picături de soluție de acid sulfosalicilic 5%, și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de FeCl_3 0,02 M pînă la virajul culorii de la galben — lămiie la roșu — portocaliu. Titrarea se efectuează la temperatura camerei și sub agitare continuă.

În tabelul 2 se dau rezultatele obținute cu această metodă la determinarea indiului(III) din probe sintetice.

Tabel 2

In^{3+} (mg)		
luat	aflat	eroare
7,31	7,42	+0,11
14,63	14,86	+0,23
21,94	21,81	-0,13
29,26	29,47	+0,11
36,57	36,37	-0,20
11,71	11,61	-0,10
23,42	24,18	+0,76
46,83	46,81	-0,02
58,54	59,32	+0,78
70,25	70,65	+0,40

Tabel 3

In^{3+} (mg)		
luat	aflat	eroare
11,71	11,80	+0,09
11,71	11,76	+0,05
23,42	23,63	+0,21
23,42	23,23	-0,19
46,83	45,77	-0,06
46,83	46,80	-0,03
58,54	58,74	+0,20
58,54	58,28	-0,26
70,25	71,02	+0,77
70,25	70,60	-0,35

2. *Determinarea prin retitrarea excesului de complexon III cu CuSO_4 .* La soluția slab acidă ($\text{pH} \approx 2-3$) ce conține 10–70 mg In^{3+} în 30–40 cm^3 , se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție de complexon III 0,02 M, 2–3 picături de soluție alcoolică 1%, de PAN și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de CuSO_4 0,02 M pînă la virajul net al culorii.

În tabelul 3 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unor soluții sintetice.

Datele din tabelele 2 și 3 arată că metodele propuse dau rezultate satisfăcătoare.

(Intrat în redacție la 4 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Flaschka, H. Abdine, *Chemist-Analyst*, **45**, 58 (1956).
2. H. Flaschka, A. J. Barnard Jr., W. C. Broad, *Chemist-Analyst*, **47**, 52 (1958).
3. C. Liteanu, I. Crișan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Chemia*, **8**, (2) 113 (1963); *Chem. Abstr.* **61**, 11600, c (1964); *Chem. Zentr.* **1966**, 3-0447.
4. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
5. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1798 (1947).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ(III) ПЕРЕТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА III
(Резюме)

Авторы приводят два новых метода определения индия (III) перетитрованием избытка комплексона III FeCl_3 (в присутствии сульфосалициловой кислоты) и CuSO_4 (в присутствии ПАН: 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол).

DETERMINATION OF INDIUM(III) BY BACK-TITRATION OF THE EXCESS OF
COMPLEXON III
(Summary)

Two new methods for the determination of indium(III) by back-titration of the excess of complexon III with FeCl_3 (in the presence of sulphosalicylic acid) and with CuSO_4 (in the presence of PAN) have been presented.

VARIAȚIA AMINOACIZILOR LIBERI ÎN FICATUL ȘI ÎN TEGUMENTUL PEȘTELOR MARINI TRATAȚI CU HIDROCORTIZONĂ

de

EDMUND FELSZEGHY, VALERIA KOVÁCS și LIVIU FLOCA

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

Considerațiuni generale. Hidrocortizona secretată în zona fasciculată a scoarței suprarenale [1—3] alături de metabolismul glucidic influențează în mod complex și pe cel protidic. La nivelul histoceleular puternice acțiuni proteolitice ale glucocorticoizilor au fost descoperite de H. Selye (cit. [3]) pe animale stressate (catabolism eozinofilic, liza barierelor inflamatorii etc.), de E. A. Pora, I. Madar și V. Toma (involuția timusului, impuținarea celulelor β în aparatul insular pancreatic, [4, 5]) apreciindu-se în mod unanim că glucocorticoizii intervin și în dereglările metabolice complexe ale ficatului, rinichilor, musculaturii striate etc., constatate în diferite stări de stress și șoc [6—8]. Se presupune însă (Gr. Benetato, [1, 9]) că în condițiile unui catabolism proteic intens, glucocorticoizii pot avea și un rol anabolic.

Mecanismele de acțiune ale corticosteroidilor în biochimismul metabolismului protidic nu au fost complet elucidate. Li-se atribuie rolul de efectori enzimatici, activatori [10, 11] sau depresori [12, 13, 14], ei influențând de exemplu activitatea și specificitatea de substrat a l-alanindehidrogenazei la nivelul ficatului (Yelding și Tomkins, [7]). Se mai presupune că ei modifică localizarea și transportarea intracelulară a fermentilor [15]; că pot micșora penetrarea glucozei și aminoacizilor în țesuturile periferice, ușurându-le însă permearea în celulele hepatice [13, 16]; că stimulează biosinteza unor enzime cu rol în metabolismul aminoacizilor: a tirozin-cetoglutarat-transaminazei [17], a alanin-cetoglutarat-transaminazei [18, 11], a triptofan-transaminazei și -pirolazei [19] etc.

Pentru a contribui la completarea datelor lacunare existente în prezent și privind mai ales mamiferele, autorii prezentei comunicări și-au propus să examineze pe scara vertebratelor unele aspecte ale modificării metabolismului protidic induse de corticosteroidii hipersecretați de organism în diferite stări de stress și șoc, sau administrați pe cale parenterală animalelor de experiență. Ca prim indicator a fost examinată variația aminoacizilor liberi în tegumentul și în ficatul peștilor, animale despre care este știut că în organismul lor axul hipofiză-corpă suprarenali dirijează în esență aceleași sectoare ale metabolismului general ca la vertebratele superioare [20, p. 1533; 21, p. 278]. În lucrarea de față se relatează despre experiențele efectuate pe tegumentul și ficatul a două specii de pești marini, pentru a putea urmări diferențe sau corespondențe în răspunsul metabolic dat de un organ central cu metabolismul intens, și altul periferic cu metabolismul mult mai lent la stimulii hormonului de hidrocortizonă administrat.

Material și metodă. Experiențele au fost efectuate pe speciile de pești marini aparținând la grupe diferite: guvidul de mare (*Gobius (Ponticola) cephalarges* Pallas) din grupa Gobiformes în greutate vie de 50—70 g, și stavridul (*Trachurus trachurus trachurus* Linné) din grupa Carangiformes,

cu greutatea corporală de 35–50 g, animale diferențiate și din punct de vedere ecologic, primul fiind pește de fund iar al doilea animal pelagic [27, p. 586; 630].

Animalele au fost grupate în șase loturi de câte zece indivizi, două loturi reprezentând martorii pentru tegument și ficat la cele două specii, iar patru loturi reprezentând animalele tratate cu hidrocoortizonă, administrată intramuscular în doza apreciată ca puternic stressantă de 5 mg pe 100 g greutate corporală. După injecțare animalele au fost ținute în acvarii cu apă de mare timp de 24 ore și apoi sacrificate prin decapitare.

Probele din tegument și ficat, cîntărind câte 1 g de țesut proaspăt, au fost omogenizate la un poter de sticlă și centrifugate la 3000 rot/minut, timp de 30 de minute. Extragerea aminoacizilor liberi s-a făcut pe rășină schimbătoare de ioni Merck I (cantonit), după tehnica proprie [22]. Separarea și identificarea aminoacizilor liberi din probe s-a realizat prin metoda cromatografică de hîrtie (ascendentă), folosind metoda standardelor semisuprapuse [22]. Probele conținînd aminoacizii extrași, echivalente cu 10 mg de țesut uscat au fost aplicate pe hîrtie Whatman I. Amestecul de irigare a fost compus din butanol, apă distilată, acid formic și alcool etilic luate în proporția: 40 : 40 : 10 : 2. Cromatogramele au fost dezvoltate cu o soluție de ninhidrină 0,1%_v. Concentrațiile relative ale aminoacizilor au fost determinate prin înregistrarea la un densitometru a absorbției spoturilor din cromatograma umectată cu ulei de parafină, calculîndu-se suprafețele limitate de segmentele respective ale curbei de absorbție și de axa absciselor; ca unitate (100%) pentru aceste valori (reprezentate în coloanele III a și III b pentru animalele martore și injectate) s-a adoptat totalul de aminoacizi liberi din țesutul vizat al animalelor martore; în procentele ale acestui total au fost exprimate și variațiile de concentrație înregistrate (coloanele IV a), completate, în funcție de posibilitate și cu variația în raport cu concentrația inițială a aminoacidului respectiv (coloanele IV b). Coloana V conține distribuirea procentuală finală a aminoacizilor în țesut. Cifrele relative obținute pot furniza indicații cu privire la dinamica aminoacizilor liberi în această stare de stress hidrocoortizonic.

Rezultate și discuții. a) *Guvizi*. Cifrele tabelului I arată că în t e g u m e n t u l animalelor martore au fost decelați șase aminoacizi liberi (His, Lys, Asp, Asn, Gly și

Tabel 1

Variația aminoacizilor liberi în tegumentul guvizilor
(*Gobius cephalarges*) injectați cu hidrocoortizonă

Nr. crt.	Aminoacizi	Conținut procentual		Variații față de cantitatea inițială		% din cantitatea totală crescută	
		a) martori	b) injectați	a) totală (% _v)	b) aminoacidului (% _v)		
1	Cistină	} 25,9	} 33,8	} 52,0	} 200	} 19,8	
2	Histidină						
3	Lizină						
4	Acid aspartic						
5	Asparagină						
6	Serină	} 37,7	11,3	} -1,8	} -4,8	6,6	
7	Glicină		13,3			35,9	7,8
8	Arginină		11,3				6,6
9	Treonină	--	--	--	--	--	
10	Acid glutamic	--	9,8	- 9,8	(-)	5,8	
11	Alanină	36,2	13,7	-22,5	-62,2	8,1	
12	Prolină	--	--	--	--	--	
13	Cisteină	--	--	--	--	--	
14	Tirozină ₁	--	--	--	--	--	
15	Metionină	--	--	--	--	--	
16	Valină	--	17,6	-17,6	(-)	10,2	
17	Fenilalanină	--	--	--	--	--	
18	Leucină	--	15,2	-15,2	(-)	8,9	
	Total	99,8	170,1	-70,3		99,7	

(-) = creșterea nu are expresie matematică.

Ala), în concentrația cea mai mare (36,2%) fiind prezentă alanina După injec-tarea hidrocortizonei apar în plus asparagina, acidul glutamic și aminoacizii esențiali histidină, valină, leucină, iar cantitatea totală de aminoacizi crește cu 70% din valoarea inițială.

Tabel 2

**Variația aminoacizilor liberi în ficatul guvizilor
(Gobius cephalarges) injectați cu hidrocortizonă**

Nr. crt.	Aminoacizi	Conținut procentual		Variații față de cantitatea inițială		% din cantitatea totală crescută
		a) martori	b) injectați	a) totală (%)	b) a aminoacidului (%)	
1	Cistină	—	—	—	—	—
2	Histidină	} 82,1	} 14,8 } 48,3 } 33,5	} — 33,8	} — 41,0	} 11,3
3	Lizină					
4	Acid aspartic					
5	Asparagină					
6	Serină	—	} 25,6	}	}	}
7	Glicină	—				
8	Arginină	17,9	11,8	- 6,1	- 34,0	9,0
9	Treonină	—	7,7	- 7,7	(-)	5,8
10	Acid glutamic	—	8,8	- 8,8	(-)	6,7
11	Alanină	—	} 39,6	} + 39,6	} (+)	} 30,3
12	Prolină	—				
13	Cisteină	—	—	—	—	—
14	Tirozină	—	—	—	—	—
15	Metionină	—	—	—	—	—
16	Valină	—	6,3	+ 6,3	(+)	4,8
17	Fenilalanină	—	—	—	—	—
18	Leucină	—	8,0	- 8,0	(-)	6,1
	Total	100	130,5	+ 30,5		99,6

(-) = creșterea nu are expresie matematică.

Datele tabelului 2 arată că în condiții normale ficatul guvizilor conține numai cinci aminoacizi liberi (His, Lys, Asp, Asn și Arg), dar totuși, cantitatea lor totală, calculată prin integrarea curbei densitometrice, este de 1,78 ori mai mare ca în tegument. Concentrația lor scade considerabil în urma injectării hormonului dar simultan apar patru aminoacizi neesențiali (Ser, Gly, Glu, Ala) și alți patru esențiali (Thr, Pro, Val, Leu), înregistrându-se o creștere totală de 30,5% din valoarea normală inițială.

b) *Stavizi*. În condițiuni normale, tabloul aminoacizilor liberi din ficatul lor prezintă oarecare asemănări cu cele întâlnite la guvizi. Sînt prezenți 8 indivizi chimici (Asp, Asn, Ser, Gly, Arg, Glu, Ala, Pro), totalul lor întrecînd cu abia

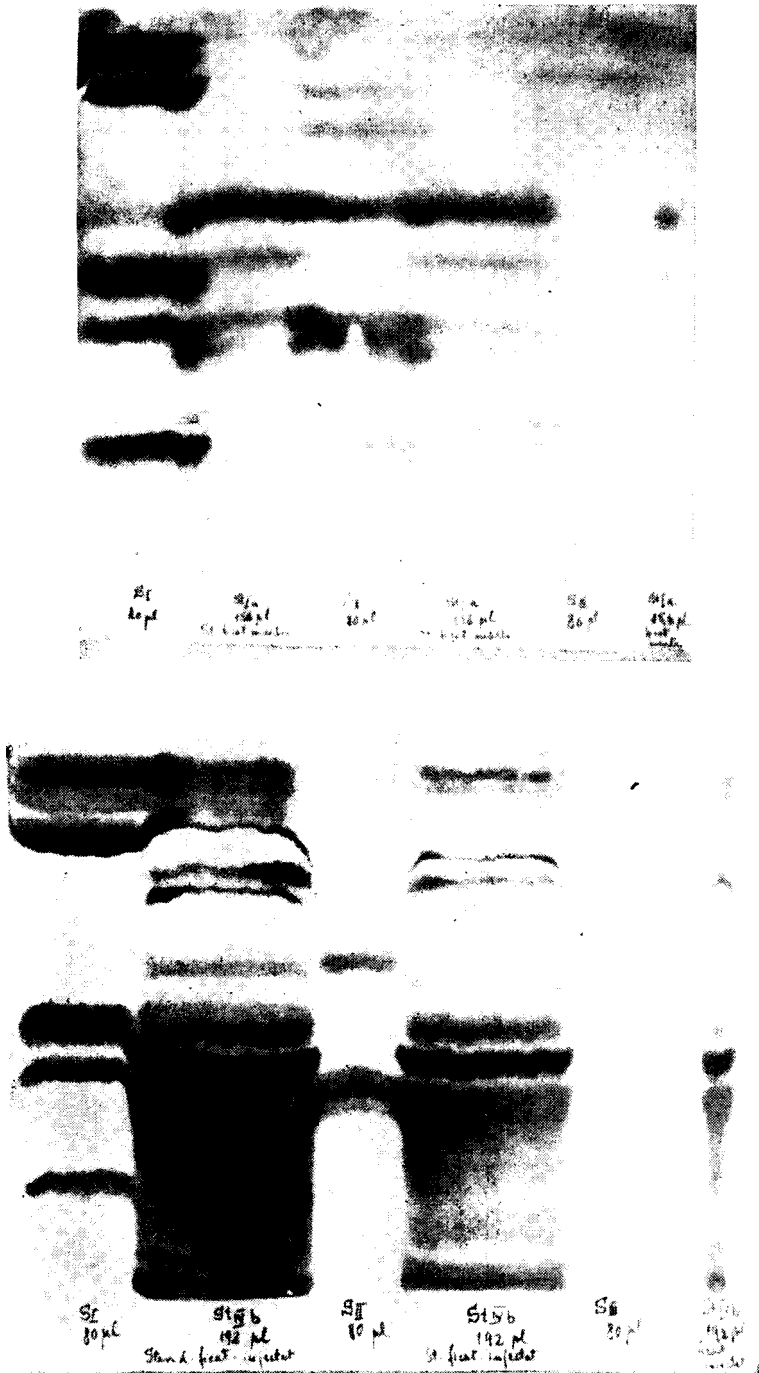


Fig. 1. Aminoacizii liberi din ficatul stavridului (*Trachurus trachurus*).
Sus: martori. Jos: injectați cu hidrocozitonă.

Tabel 3

**Variația aminoacizilor liberi din ficatul stavrizilor
Trachurus trachurus injectați cu hidrocoizonă**

Nr. crt.	Aminoacizi	Conținut procentual		Variații față de cantitatea inițială		% din cantitatea totală crescută
		a) martori	b) injectați	a) totală	(%) b/a aminoacidului (%)	
1	Cistină	—	5,6	— 5,6	(—)	1,5
2	Histidină	—	11,3	— 11,3	(—)	2,4
3	Lizină	—	8,3	— 8,3	(—)	1,8
4	Acid aspartic	5,6	165,0	— 139,8	— 555%	35,2
5	Asparagină	4,9				
6	Serină	4,9				
7	Glicină	9,8				
8	Arginină	17,7	32,3	14,6	83%	7,0
9	Treonină	—	85,3	85,3	(—)	18,3
10	Acid glutamic	7,5	42,9	— 35,4	472%	9,2
11	Alanină	} 48,7	19,9	} — 20,9	} — 43	4,3
12	Prolină		7,9			27,8
13	Cisteină	—	8,7	— 8,7	(—)	2,3
14	Tirozină	—	13,5	13,5	(—)	2,9
15	Metionină	—	9,4	— 9,4	(—)	2,0
16	Valină	—	17,3	— 17,3	(—)	3,7
17	Fenilalanină	—	16,5	— 16,5	(—)	3,6
18	Leucină	—	18,8	— 18,8	(—)	4,0
	Total	99,1	462,7	— 363,6	—	99,9

(+) = creșterea nu are expresie matematică.

30% pe cel din tegumentul guvizilor. În urma administrării hormonului, scădere se constată numai la prolină și la alanină, ceilalți apar în cantități crescute, adăugându-li-se în concentrații remarcabile alți 10 acizi aminați (Tyr, Cys₂, Cys, His, Lys, Thr, Met, Val, Phe și Leu). Ca efect al acestui răspuns metabolic puternic la stimulul hormonal exercitat, cantitatea totală de mono-peptide libere din țesut crește cu peste 360% din valoarea inițială.

Tegumentul stavridului conține și în condiții normale 14 aminoacizi liberi (Cys₂, His, Lys, Asp, Asn, Ser, Gly, Thr, Ala, Pro, Cys, Val, Phe, Leu), concentrația lor totală fiind de trei ori mai mare ca în tegumentul guvidului și de 2,3 ori mai mare ca în ficatul propriu. La indivizii injectați a scăzut apreciazabil alanina, treonina, fenilalanina și leucina, înregistrându-se creșteri mari la cistină, histidină, lizină și prolină. În plus apare arginina și acidul glutamic, numărul aminoacizilor liberi crescând la 16, iar concentrația lor totală majorându-se cu numai 16,5 din valoarea inițială.

Variația aminoacizilor liberi din tegumentul stavrizilor
Trachurus trachurus injectați cu hidrococtizonă

Nr. crt.	Aminoacizi	Conținut procentual		Variații față de cantitatea inițială		% din cantitatea totală crescută
		a) martori	b) injectați	a) totală (%)	b) a aminoacidului (%)	
1	Cistină	5,8	11,3	+5,5	+94,8	9,8
2	Histidină	2,7	12,9	+8,1	+168,7	9,9
3	Lizină	2,1				
4	Acid aspartic	} 37,0	41,5	+4,5	+12,1	36,1
5	Asparagină					
6	Serină					
7	Glicină					
8	Arginină	—	2,9	+ 2,9	(+)	2,5
9	Treonină	19,4	18,6	— 0,8	— 4,1	16,2
10	Acid glutamic	—	4,0	+ 4,0	(—)	3,5
11	Alanină	6,3	3,9	— 2,4	— 38,1	3,4
12	Prolină	1,9	5,6	+ 3,7	+194,7	4,9
13	Cisteină	4,8	5,9	+ 1,1	+ 22,9	5,2
14	Tirozină	—	—	—	—	—
15	Metionină	—	—	—	—	—
16	Valină	8,2	2,9	— 5,3	— 64,6	2,5
17	Fenilalanină	6,1	2,1	— 4,0	— 65,6	1,8
18	Leucină	5,5	4,7	— 0,8	— 14,5	4,1
	Total	99,8	116,3	+ 16,5		99,9

(+) = creșterea nu are expresie matematică.

Este posibil ca țesuturile examinate să conțină alături de cei arătați în tabelul 5 și alți aminoacizi prezenți în concentrații nedecelabile cu metoda aplicată. Trebuie subliniat totuși numărul mic de aminoacizi liberi prezenți în cantități apreciabile în tegumentul și în ficatul guvidului (6, respectiv 5) și doar cu puțin mai numeroși (8) în ficatul stavridului, asociați cu valori scăzute (și apropiate) ale totalului de mono-peptide din țesut, caracterizate prin cifrele: 1,0 : 1,78 : 1,3. Acest fapt, constatat de V. Kovács [23] și la *Rana esculenta* L. și la peștele dulce *Cyprinus carpio* L. autorul citat îl consideră ca fiind o consecință a adaptării presiunii osmotice intracelulare la un nou nivel de concentrație a sîngelui, cu prilejul pătrunderii animalelor în mediile acvatice. Excepție face tegumentul de stavrid, în care numărul și concentrația totală de aminoacizi liberi sînt apreciabil mai mari: 14, respectiv 3,0.

Hidrococtizona determină în toate cazurile creșterea numărului și concentrației totale de aminoacizi, se remarcă totuși o comportare mai omogenă a țesutului hepatic și superficial la guvid, decît la stavrid, la care reacția celor două țesuturi prezintă deosebiri mai mari. La ambele specii ficatul reacționează mai sensibil, calitativ și cantitativ, ca tegumentul. La stavrid, numărul de aminoacizi liberi și concentrația lor finală sînt mai mari ca în organele corespunzătoare de guvid.

Tabel 5

Tabloul calitativ al aminoacizilor liberi identificați în tegumentul și în ficatul speciilor *Gobius (Ponticola) cephalarges Pallas* (guvid de mare) și *Trachurus trachurus trachurus Linné* (stavrid), martori normali și animale injectate cu hidrocoortizonă

Nr. crt.	Aminoacizi	<i>Gobius cephalarges</i> (Guvid)				<i>Trachurus trachurus</i> (Stavrid)			
		Tegument		Ficat		Ficat		Tegument	
		M	I	M	I	M	I	M	I
1	Cistină	--	--	--	--	--	+	+	+
2	Hisidină	--	+	+	+	--	+	+	+
3	Lizină	--	+	+	+	--	+	+	+
4	Acid aspartic	--	+	+	+	+	+	+	+
5	Asparagină	--	+	+	+	+	+	+	+
6	Serină	+	+	--	+	--	+	+	+
7	Glicină	--	+	--	+	+	+	+	+
8	Arginină	+	+	+	+	+	+	--	+
9	Treonină	--	--	--	+	--	+	+	+
10	Acid glutamic	--	+	+	+	+	+	+	+
11	Alanină	+	+	+	--	+	+	+	+
12	Prolină	--	--	--	+	+	+	+	+
13	Cisteină	--	--	--	--	--	+	+	+
14	Tirozină	--	--	--	--	--	+	--	--
15	Metionină	--	--	--	--	--	+	--	--
16	Valină	--	+	--	+	--	+	+	+
17	Fen. alanină	--	--	--	+	--	+	+	+
18	Leucină	--	+	--	+	--	+	+	+
Total :		6	11	5	13	14	16	8	18

M = Martori
I = Injectați

Calitativ modificările produse prin administrarea hidrocoortizonei diferă mult în funcție de organ și specie. Se remarcă totuși că aminoacizii esențiali treonină, valină, fenilalanină și leucină cresc sau rămân staționari în primele trei țesuturi care conțin puțini aminoacizi în stare neexcitată, și scad în tegumentul stavridului—bogat inițial în aminoacizi. Histidina și lizina scad numai în ficatul guvidului și cresc în toate celelalte cazuri. Este semnificativă absența aminoacizilor sulfurați (Cys₂, Cys, Met) la guvid; la stavrid ei prezintă variații pozitive.

Concluzii. Creșterea numerică și cantitativă totală a aminoacizilor (esențiali și neesențiali) în urma administrării hidrocoortizonei este de acord cu datele din literatură, că aceasta induce un catabolism proteic mai ales în condițiile unui metabolism proteic celular normal [1, 15], stimulând proteoliza și limitând eventual penetrarea aminoacizilor în celulele din tegument [19, 21] în care variațiile sînt mai puțin accentuate ca în țesutul hepatic. Paralel este probabil intensificat și metabolismul intermediar al aminoacizilor, cu predominarea proceselor de degradare și de transaminare. Scăderea masivă a alaninei în ficatul stavridului și în tegumentul ambelor specii, asociată cu creșterile însemnate ale acidului glutamic, constatate în toate cazurile, par a indica activarea alanincetogluarat-transminazei [24,17] iar în ficat și a l-alanin-dehidrogenazei

[4]. Împușinarea histidinei și lizinei în ficatul de guvid poate fi consecință a intervenției histaminazei și lizindecarboxilazei, ipoteze, care în continuare urmează să fie verificate prin determinări enzimologice directe.

Aducem mulțumiri conducerii Stațiunii zoologice marine de la Agigea-Constanța pentru ajutorul acordat în efectuarea pe teren a unor experiențe.

(Intrat în redacție la 13 februarie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Benetato, I. Hăulică, N. Răiculescu, M. Grünspan, Z. Covăsneanu, E. Gabrițescu, N. Sterescu, M. Cârstea, Stud. și Cerc. Fiziol. Acad. R. P. R. **6**, Fasc. 3, p. 377 (1961).
2. E. Endrőczy, K. Lissák, M. Tekeres, Acta Physiol. Hung. **13**, 291 (1961).
3. A. Lupulescu, *Hormonii steroizi*, Ed. Med., București, 1959, pag. 14–20, 61, 64–72.
4. E. A. Pora, I. Madar și V. Toma, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, seria Biologia, Fasc. 2. (1967).
5. I. Madar, *Contribuțiunii la studiul rolului corticosuprarenalelor în metabolismul glucidic la șobolani albi*. Autoreferatul disertației de doctorat, pag. 6, 20, 31, Cluj, 1966.
6. A. Nana, Stud. și cerc. de med., **2**, 233 (1961).
7. E. Felszeghy, I. Chiricuță, A. Abraham și C. Papilian, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Fasc. 1, 387–390 (1963).
8. Gh. Niculescu, Rev. Sanit. Milit. **4**, 675 (1964).
9. Gr. Benetato, Stud. Cerc. Fiziol. **4**, 281, (1959), **4**, 339 (1961).
10. H. I. Hübner, Dtsch. Med. Wochenschr. **37**, 438, (1962), nr. 9.
11. H. L. Segal, R. G. Rosse, S. Hopper și M. Weber, J. Biol. Chem. **237**, 303, (1962) nr. 10.
12. J. E. Busch, *Possible Mode of Action of Adrenocortical Steroids*. În: L. Martini și A. Pecile, *Hormonal Steroids*. Ed. Acad. Press, New-York, London, **1**, 333, (1964).
13. P. D. Ray, D. O. Foster, H. A. Lardy, J. Biol. Chem., **239**, nr. 10, p. 3396, (1964).
14. A. White, M. Blecher, L. A. Jedickin, În: *Mechanism of Action of Steroid Hormones*, Eds. C. A. Ville, L. Engel, Pergamon Press, New-York, 1960 pag. 190.
15. V. Tekada, J. Biol. Chem. **239**, nr. 10, pag. 3590 (1964).
16. Șt. M. Mileu, A. Lungu, I. Maxim-Bercea, T. Spandonide și M. Teodoru, Stud. și Cerc. Endocr., **5**, 551, (1961).
17. O. Barnabei și Serini, VI. Internat. Congr. Biochem. New-York, 1964, X, 4.
18. F. Rosen, În: *Hormonal Steroids*. Ed. Acad. Press, New-York, London, **1**, 355 (1964).
19. F. Rosen, N. R. Roberts și C. A. Nichol, J. Biol. Chem. **234**, 476, (1959).
20. P. P. Grassé, *Traité de Zoologie*, vol. XIII, Fasc. II, p. 1470; 1533. Paris, Ed. Masson, 1958.
21. S. I. Cârăuș, *Traité de ichtiologie*. Ed. Acad. R. P. R., 1952, 278–280, 580–582, 630–632.
22. I. Szántai, V. Kovács, Laboratornoe delo, **10**, 41, 1963.
23. Valeria Kovács, Revue Roumaine de Biol., 1967, nr. 2, 97–100.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В ПЕЧЕНИ И КОЖЕ МОРСКИХ РЫБ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКОРТИЗОНА

(Резюме)

С целью проследить действие гидрокортизона на белковый обмен, авторы изучали хроматографически изменение содержания свободных аминокислот в коже и печени морских рыб *Gobius (Ponticola) cephalargus* Pallas (морской бычок) и *Trachurus trachurus trachurus* Linné (ставрида) происходящее в результате введения кортикостероида. Через сутки после внутримышечного введения гидрокортизона (в дозе 5 мг/100 г живого веса) отмечены повышения количеств следующих свободных аминокислот, обнаруженных в тканях: а) Бычок — в коже: от 6 до 11, в печени: от 5 до 13; б) Ставрида — в печени от 8 до 18, в коже: от 14 до 16. Одновременно повышается концентрация большинства первоначально присутствующих аминокислот и снижается концентрация других

менее многочисленных аминокислот. Как эффект, общее количество свободных аминокислот повышается во всех случаях. Качественные и количественные изменения содержания свободных аминокислот рассматриваются авторами как последствия усиления тканевого протеолиза, сопровождаемого деградацией (окислительной или посредством трансминирования) некоторых из выделенных аминокислот.

VARIATION DES AMINOACIDES LIBRES DANS LE FOIE ET LE TÉGUMENT DES POISSONS DE MER TRAITÉS À L'HYDROCORTISONE

(R é s u m é)

Pour nos recherches touchant l'action de l'hydrocortisone sur le métabolisme protéidique, nous avons étudié par la chromatographie, dans le tégument et le foie des poissons de mer *Gobius (Ponticola) cephalarges* Pallas (loche de mer) et *Trachurus trachurus trachurus* Linné (saurel), la variation des aminoacides libres produits à la suite d'une injection de corticostéroïde. 24 heures après l'administration intramusculaire d'hydrocortisone, en doses de 5 mg pour 100 g de poids du corps, on a enregistré les accroissements suivants du nombre d' aminoacides libres décelés dans les tissus : a) chez la loche de mer, dans le tégument, de 6 à 11 ; dans le foie, de 5 à 13 ; b) chez le saurel : dans le foie, de 8 à 18 ; dans le tégument, de 14 à 16. Simultanément la concentration augmente pour la majorité des aminoacides présents à l'origine ; pour les autres, la concentration diminue. Comme effet, la quantité totale d' aminoacides libres augmente dans tous les cas. On donne par espèce et par organe, les variations qualitatives et quantitatives induites, considérées par les auteurs comme des conséquences de l'intensification de la protéolyse cellulaire, accompagnée de la dégradation oxydative ou par transamination de certains des aminoacides libérés.

DERIVAȚI AI FURANULUI (VI)*

Derivați monobromurați ai 2-furil(2')-benztiazolului

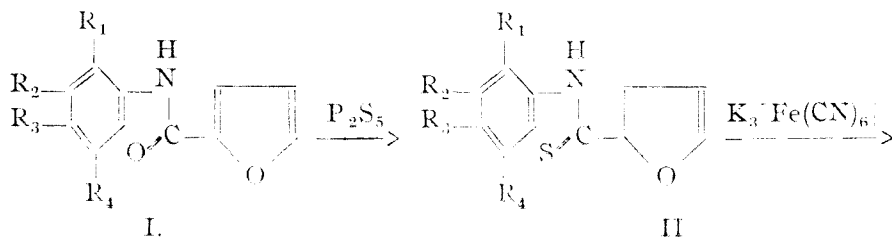
de

VALER FĂRCĂȘAN și IULIU MESTER

În cadrul cercetărilor pe care le efectuăm în clasa 2-furil(2')-benztiazolului (IIIa), prepararea derivaților monobromurați a apărut necesară în primul rând în vederea unor încercări biologice, care, fiind seama de unele observații anterioare [2], să precizeze în ce măsură prezența atomului de brom ca și poziția acestuia influențează acțiunea fungicidă a 2-furil(2')-benztiazolului (IIIa).

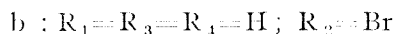
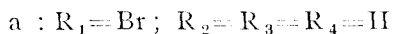
Dintre monobrom-derivați am preparat pe cei substituiți în pozițiile 4, 5, 6 și 5'. În acest scop s-au folosit trei căi: reacția J a c o b s o n [3], reacția H o f m a n n [4] generalizată de B o g e r t [5] și bromurarea.

Pentru obținerea derivaților substituiți în nucleul benzenic am utilizat metoda J a c o b s o n [3] de oxidare, cu fericianură de potasiu în mediu alcalin, a tioanilidelor, preparate din anilidele corespunzătoare prin acțiunea pentasulfurii de fosfor. Pe această cale s-a ajuns la 4-brom-2-furil(2')-benztiazol (IIIb) și la 6-brom-2-furil(2')-benztiazol (IIIc) [6]. La închiderea ciclului 3'-brom-2-tiofuranilidei (IIc) se pot forma în principiu doi izomeri: 5-brom-, respectiv 7-brom-2-furil(2')-benztiazolul (IIIc respectiv IIIe), ceea ce face să se ajungă la un amestec așa cum rezultă și din comportarea produsului obținut de noi prin oxidarea lui IIc (punct de topire coborât, interval de topire etc.). Încercările de a separa componenții amestecului prin cromatografie în strat subțire, nu au dus la rezultatul scontat.

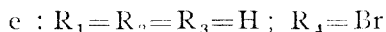
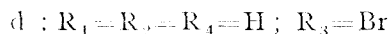
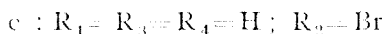
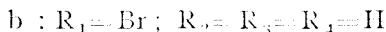
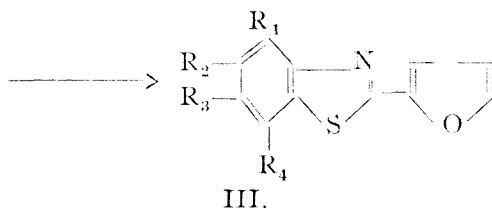
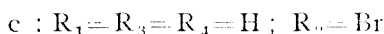
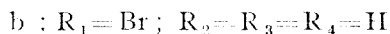


*Nota (V) vezi [1].

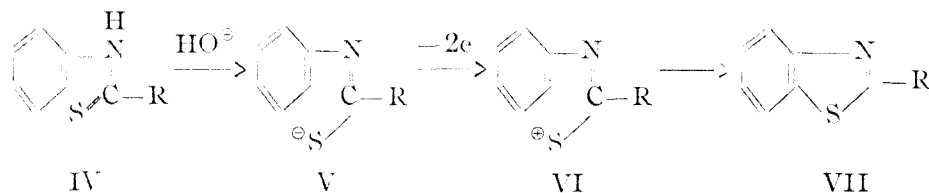
I



II



După cum presupun Metzger și Plank [7], transformarea tioanilidelor în benzotiazoli, pentru condițiile arătate mai sus, ar avea loc după următorul mecanism :



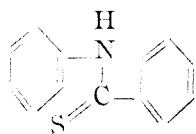
De aici rezultă că anionul (V) ce apare în mediu bazic, trece în continuare într-un sulf-cation (VI), ca apoi o substituție electrofilă să ducă la închiderea ciclului cu formarea benzotiazolului (VII). Această reacție este influențată evident atât de substituții din nucleul benzenic, cât și de natura radicalului R. Din compararea randamentelor obținute la ciclizarea unor tioanilide diferit substituie în nucleul benzenic, s-a dedus [7] că substituții au o influență hotărâtoare asupra ultimei faze a reacției — substituția electrofilă intramoleculară. Într-adevăr grupările care măresc densitatea de electroni în orto-față de atomul de azot facilitează închiderea ciclului, în timp ce acele care o micșorează, frânează reacția. Aceste concluzii sînt confirmate și de cercetările noastre pentru cazul substanțelor IIa și IIb — din seria furanului — la care închiderea ciclului are loc mai ușor la tioanilida nebromurată (IIa) (vezi tabelul 1).

Tabel 1

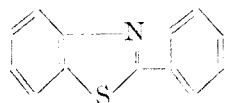
**Randamentele obținute la oxidarea unor tioanilide
cu fericianura de potasiu**

Nr. crt.	Substanța de plecare	Randament în produs de reacție (calculat în benziazol) %
1	2-Tiofuranilida (IIa)	70,97 70,85
2	2'-Brom-2-tiofuranilida (IIb)	60,93 60,89
3	Tiobenzanilida (VIII)	94,77 94,09

Pentru a cunoaște felul în care radicalul furil — atunci când este legat de restul tioanilidic — influențează reacția globală de formare a benziazolilor din tioanilide, am urmărit comparativ reacția de ciclizare a 2-tiofuranilidei (IIa) și tiobenzanilidei (VIII), când se ajunge la IIIa respectiv IX. Din randamentele obținute, cu cca. 24% mai mari la oxidarea substanței VIII, rezultă că furilul dezavantajează



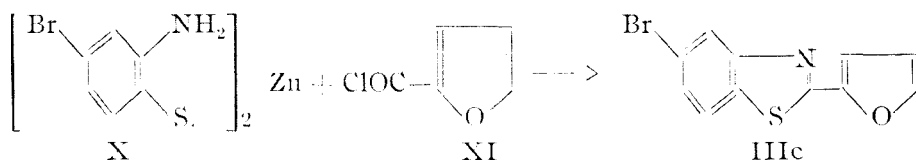
VIII



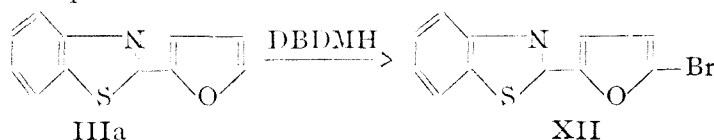
IX

reacția în comparație cu fenilul (vezi tabelul 1). Precizări în privința modului cum se manifestă acțiunea radicalului R se vor putea face în urma studiului polarografic al unor tioanilide, pe care îl avem în vedere.

Întrucît, așa cum s-a arătat mai sus, prin metoda Jacobson [3] nu se poate ajunge la substanța IIIc decît în amestec cu IIIe de care nu a putut fi separată, pentru obținerea 5-brom-2-furil(2')-benziazolului (IIIc) am aplicat metoda lui Hofmann [4] generalizată de Bogert [5], și anume condensarea sării de zinc a 2-amino-4-brom-tiofenolului (X) cu clorura acidului 2-furoic (XI).



Așa cum rezultă dintr-o lucrare anterioară [8], mijlocul cel mai avantajos de a ajunge la 2-[5'-brom-furil(2')]-benziazol (XII) este bromurarea directă a 2-furil(2')-benziazolului (IIIa). Folosind ca agent de bromurare 1.3-dibrom-5.5-dimetilhidantoina (DBDMH), după Orazi [9], am reușit să îmbunătățim randamentul la sinteza produsului XII.



Dintre substanțele menționate în această lucrare, Ia, Ib, IIB, IIC, IIIB și IIIC sînt produși noi.

Partea experimentală*.

2'-Brom-2-furanilida (Ia). 21,5 g (0,125 moli) 2-brom-anilină se dizolvă în 100 ml eter absolut și 10,1 ml (0,125 moli) piridină anhidră. Soluției astfel obținute i se adaugă în picături, sub agitare puternică 16,3 g (0,125 moli) de clorură a acidului 2-furoic (XI) dizolvată în 100 ml eter absolut. Amestecul se încălzește în timpul reacției. După răcire cristalele se filtrează, se spală cu apă fierbinte și se recristalizează din etalon apos (65%). Se obțin astfel 18,3 g (R = 49,9%) dintr-o substanță albă cristalină cu p.t. 90–91°C.

$C_{11}H_8BrNO_2$ (266,1) calculat C 49,65 H 3,03 găsit C 50,04 H 3,31

3'-Brom-2-furanilida (Ib). Se lucrează în condițiile date mai sus pentru prepararea substanței Ia, pornind de la 3-brom-anilină. Randamentul 75%. Pentru purificare se recristalizează din metanol. Produsul pur, alb cristalin, se topește la 123–124°C.

$C_{11}H_8BrNO_2$ (266,1) calculat C 49,65 H 3,03 N 5,26
găsit C 50,02 H 3,23 N 5,24

2-Tiofuranilida (IIa) s-a preparat după indicațiile din literatură [6].

2'-Brom-2-tiofuranilida (IIB). 8 g (0,003 moli) 2'-brom-2-furanilidă (Ia) în 50 ml piridină anhidră se aduc la fierbere, și sub agitare se adaugă treptat, în interval de 15 min., 17,8 g (0,08 moli) pentasulfură, de fosfor fin pulverizată. După refluxare de 90 min. se toarnă în 1500 ml apă caldă (60–70°C) și se lasă să stea la temperatura camerei timp de 24 ore. Cristalele se filtrează, se spală cu apă și se dizolvă în 250 ml hidroxid de potasiu 20% prin încălzire la 50°C. Soluția puțin tulbure se agită cu cărbune, se filtrează și sub răcire cu gheață se acidulează cu acid clorhidric 15%. După filtrare și uscare se recristalizează din etalon apos (25%), obținându-se 3 g (R=35,7%) substanță cristalină galbenă cu p. t. 98–99°C.

Obs. Pentru o purificare mai avansată se dizolvă în hidroxid de sodiu 5%, se diluează cu apă (la nevoie se filtrează) și se adaugă acid clorhidric 5%, pînă cînd începe să depună o substanță albă. Se filtrează și se continuă acidularea pînă la precipitare completă. După uscare se recristalizează din etanol apos (25%). P. t. 102–103°C.

$C_{11}H_8BrNOS$ (282,2) calculat N 4,96 S 11,36
găsit N 5,20 S 11,45

3'-Brom-2-tiofuranilida (IIC). Pornind de la Ib în condițiile date la IIB, se obține IIC cu randament de 75%. După recristalizare din metanol, substanța galbenă, cristalină se topește la 92–92,5°C.

$C_{11}H_8BrNOS$ (282,2) calculat N 4,96 S 11,36
găsit N 5,25 S 11,46

Tioberanilida (VIII) s-a preparat după metoda lui Klingenberg și Papa [10].

4-Brom-2-furil (2'-benziazol) (IIIB). 1,4 g (0,005 moli) 2'-brom-2-tiofuranilidă (IIB) se dizolvă în 20 ml hidroxid de potasiu 40%, se adaugă 60 ml apă și se încălzește la 40–45°C. Acestei soluții i se adaugă sub agitare 20 ml fericianură de potasiu 20% încălzită la 40–45°C, după care se lasă să stea 12 ore la temperatura ambiantă. Precipitatul depus, 0,9 g (R=64,4%) se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din etalon. Substanța cristalină albă (slabă gălbuie) se topește la 102–103°C. Amestecul cu IIB se topește la ~80°.

$C_{11}H_6BrNOS$ (280,2) calculat C 47,16 H 2,16
găsit C 47,48 H 2,05

Oxidarea 3'-brom-2-tiofuranilidei (IIC). Se lucrează în condițiile date pentru prepararea substanței IIIB. Închiderea ciclului are loc cu randament de 78%. Produsul brut după recristalizări repetate din etalon apos (40%) se topește la 81–83°C și reprezintă un amestec de IIC și IIIC.

$C_{11}H_6BrNOS$ (280,2) calculat C 47,16 H 2,16 S 11,45
găsit C 47,18 H 2,18 S 11,49

Metoda generală de obținere a benziazolilor 2-substituiți, utilizată pentru compararea randamentelor. Se dizolvă 0,002 moli tioanilidă în 10 ml hidroxid de potasiu 40%, se adaugă 25 ml apă, se încălzește la temperatura de 30°C (într-un ultratermostat) și soluția se tratează cu 10 ml fericianură de potasiu 20%.

* Punctele de topire sînt necorectate. Microanalizele au fost efectuate la Institutul de chimie al Academiei Republicii Socialiste România, Filiala Cluj, pentru care autorii își exprimă mulțumirile lor tov. M. Prodan.

încălzită în prealabil la 30°C. Se menține la această temperatură timp de 60 min., iar apoi la 0°C 30 min. Se filtrează și se spală cu 4 × 100 ml apă; se usucă la 60°C până la pondere constantă. Randamentele (cîte două probe pentru fiecare substanță) sînt date în tabelul 1.

5-Brom-2-furil (2')-benziazolul (IIIc). 0,47 g (0,001 moli) sare de zinc a 2-amino-4-brom-tiofenolului (X) [11] și 0,26 g (0,002 moli) clorură a acidului 2-furoic (XI) se încălzesc la 100° timp de 1 oră, după care produsul rășinos obținut se spală cu apă, acid clorhidric dil., amoniac dil. și final cu apă. Masa solidă se extrage prin fierbere cu 100 ml acid acetic glacial, soluția acetică se toarnă în 400 ml apă și prin salifiere (cu clorură de sodiu) depune un precipitat amorf. Acesta se tratează cu 100 ml acid clorhidric conc., se încălzește ușor, cînd o parte din substanță se dizolvă. Din soluția clorhidrică pin adăugare de apă depun 0,1 g (R = 18%) produs pur. După recristalizare din puțin etanol, cristalele alb-gălbui se topește la 117–118°C.

$C_{11}H_6BrNOS$ (280,2) calculat C 47,16 H 2,16 N 5,00
găsit C 47,53 H 2,23 N 5,54

2-[5' brom-furil (2')]-benziazolul (XII). 0,5 g (0,0025 moli) IIIa se dizolvă în 150 ml tetraclorură de carbon, se adaugă 0,36 g (0,00125 moli) de DBDMH și un cristal de peroxid de benzoil. Soluția se refluxează timp de 8 ore și se răcește la temperatura ambiantă. După îndepărtarea dimetilhidantoinei care depune, soluția se evaporă la sec în vid pe o baie de apă încălzită la 40°C. Rezidul se recristalizează din etanol apos (50%). Se obțin astfel 0,56 g (R = 80%) produs pur. P.t. 126–127°C, identic cu cel dat în literatură [8].

(Intrat în redacție la 6 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. V. Fărcășan și P. Pain, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chim., **11** (2), 107 (1966).
2. G. h. Miron și G. h. Rîpeanu, Comunicările Acad. R. P. R. **11**, 241 (1961).
3. P. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges., **19**, 1067 (1886).
4. A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges., **12**, 2359 (1879).
5. M. T. Bogert și D. Snell, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1308 (1924).
6. V. Fărcășan și C. Makkay, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 145 (1959).
7. J. Metzger și H. Plank, Chimie et Industrie, **75**, 929 (1956).
8. V. Fărcășan, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 103 (1962).
9. O. O. Orazi și J. Meseri, Anales asoc. chim. Argentina, **33**, 5 (1950); Chem. Abstr., **45**, 561 (1951).
10. E. Klingsberg și D. Papa, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4988 (1951).
11. C. Bodea și M. Terdie, rezultate nepublicate.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (VI)

Монобромированные производные 2-фурила (2')-бензтиазола

(Резюме)

Авторы описывают получение некоторых монобромированных производных 2-фурила (2')-бензтиазола (IIIa), используя метод Якобсона (3), метод Гоффмана (4), обобщенный Богертом (5) или бромирование. Окисление тиоанилидов IIb и IIc приводит в первом случае к получению однородного продукта — IIIb и во втором — к получению смеси, компоненты которой нельзя было отделить. Прослеживая выходы при циклизации тиоанилидов IIa, IIb и VIII, авторы констатируют, что присутствие брома мешает реакции. Также, по сравнению с фенилом, остаток фурила ведёт к тому, что реакция происходит труднее (таблица I). 5-Бром-2-2-фурил (2')-бензтиазол (IIIc) синтезируется из X и XI. XII получается с лучшими выходами, чем известные (8), используя в качестве агента бромирования ДБДМГ.

Вещества Ia, Ib, IIb, IIc, IIIb и IIIc — новые продукты.

DÉRIVÉS DU FURANE (VI)

Dérivés monobromurés du 2-furyle (2')-benzthiazol

(R é s u m é)

Les auteurs décrivent la préparation de certains monobromodérivés du 2-furyle (2') benzthiazol (IIIa) selon la méthode de J a c o b s o n [3], celle d'H o f m a n n [5] généralisée par B o g e r t [5] ou la bromuration. L'oxydation des thioanilides IIb et IIc mène dans le premier cas à un produit unitaire, IIIb, dans le second, à un mélange dont les composants n'ont pas pu être séparés. En examinant les rendements de la cyclisation des thioanilides IIa, IIb et VIII, on constate que la présence du brome gêne la réaction. De même, en comparaison du phényle, le reste du furyle rend plus difficile le déroulement de la réaction (tab. I). Le 5-brome-2-furyle (2')-benzthiazol (IIIc) est synthétisé avec X et XI. Le XII est obtenu avec de meilleurs rendements que les rendements connus [8] si l'on emploie DBDMH comme agent de bromuration.

Les substances Ia, Ib, IIb, IIc, IIIb et IIIc sont de nouveaux produits.

CROMATOGRAFIA ÎN STRAT SUBȚIRE A UNOR BENZTIAZOLI

de

VALER FĂRCĂȘAN, ILEANA BALÁZS și FLORICA PAIU

În lucrări ce se efectuează în laboratorul nostru, privind prepararea unor benziazoli substituiți în 2, pentru controlul mersului reacției, al purității produșilor obținuți sau al identificării unora dintre ei s-a folosit cromografia în strat subțire. Câteva observații făcute cu acest prilej au indicat utilitatea unui studiu sistematic al comportării cromatografice a benziazolilor, cu atât mai mult cu cât exceptând lucrările care urmăresc între altele identificarea 2-mercaptobenziazolului și a citorva dintre derivații lui [1, 2] sau a unor 2-benziazol-sulfenamide N-substituite [3] prin cromatografie pe hîrtie, nu se găsesec alte date care să aibă tangență cu problema pusă.

În lucrarea de față sînt prezentate primele rezultate obținute cu o serie de derivați ai 2-fenil-, respectiv 2-furil-benziazolului, I...XI.

Partea experimentală.

A. Prepararea substanțelor.

Substanțele I [4], II [5], III [6], VI [7], VII [8], VIII [7], IX, X și XI [9] au fost preparate după indicațiile din literatură.

6-Clor-2-fenil-benziazolul (IV). 1,23 g 6-clor-tiobenzanilidă [10] se dizolvă în 20 ml hidroxid de potasiu 40% și 60 ml apă prin ușoară încălzire la 45°. Acestei soluții i se adaugă în porțiuni mici 20 ml dintr-o soluție de fericianură de potasiu 20% încălzită la 45°. După cinci ore, precipitatul format se filtrează, se obțin astfel 1,23 g produs brut. După recristalizări repetate din etanol, substanța pură, albă cristalină se topește la 157-158°, la fel cu produsul obținut anterior pe altă cale [11].

4-Clor-benzanilida (XIII). 7 g clorură a acidului 4-clor-benzoic [12] se dizolvă în 10 ml benzen anhidru și se tratează treptat cu o soluție de 6 ml anilină în 10 ml benzen, căreia i se adaugă 3 ml piridină. Precipitatul format se filtrează, se spală cu acid clorhidric dil., apă, hidroxid de sodiu dil. și final cu apă. Se obțin astfel 9 g produs brut cu p.t. 194°C. După recristalizare din etanol se ajunge la substanța pură, cristale albe, p.t. 197°C.

$C_{13}H_{10}ClNO$ (231,7) calculat N 6,04 găsit N 6,27.

4-Clor-tiobenzanilida (XIV). 5 g p-clor-benzanilidă (XIII) se dizolvă la cald în 15 ml piridină (uscată pe hidroxid de potasiu). În soluția fierbînte se adaugă treptat 4,8 g pentasulfură de fosfor și se fierbe apoi timp de o oră. După răcire se toarnă în 100 ml apă, cînd precipită produsul brut. Pentru purificare se dizolvă în hidroxid de sodiu diluat încălzînd ușor. Se lasă să se răcească și după filtrare din soluție, tioanilida XIV e precipitată cu acid clorhidric diluat, ajungîndu-se astfel la 3,2 g produs pur. Cristale galbene aurii, p.t. 158°C. Recristalizarea din etanol nu ridică p. t.

$C_{13}H_{10}ClNS$ (247,7) calculat N 5,65 găsit N 6,21.

2-[1'-Clor-fenil]-benziazolul (V). Se lucrează în condițiile date mai sus la prepararea 6-clor-2-fenil-benziazolului (IV). După recristalizare din etanol, substanța pură, albă cristalină se topește la 114°C.

$C_{11}H_{12}ClNS$ (245,7) calculat N 5,70 găsit N 6,17

B. *Cromatografie.*

Cromatografia în strat subțire s-a făcut pe plăci de silicagel G Merck. Grosimea stratului 0,35 mm.

Plăcile au fost activate prin încălzire timp de 2 ore la 120°C și păstrate pe clorură de calciu. Pe strat s-au pus 0,04 ml din soluțiile substanțelor (1 mg substanță la 0,2 ml toluen), după care plăcile s-au ținut timp de 20 min. într-o atmosferă saturată cu vaporii dezvoltantului (toluen: tetraclorură de carbon = 9:1), pentru ca apoi să se treacă la dezvoltare. Înălțimea frontului 16 cm. Pentru identificarea petelor s-au folosit vaporii de iod.

Toate substanțele au fost puse pe aceeași placă.

Reproductibilitatea rezultatelor a fost verificată și confirmată.

Rezultate și discuții.

Din datele prezentate în tabelul I se constată următoarele:

Valorile R_f cresc odată cu creșterea efectului atrăgător de electroni al substituentului din poziția 6, așa cum se observă din compararea substanțelor I, II, III și IV pe de o parte și a perechilor VI, VIII și VII, X pe de altă parte.

Influența halogenului asupra R_f -ului este aproape aceeași fie că ocupă poziția 6 sau poziția 4' la 2'-fenil-benzotiazol, fie poziția 6 respectiv 5' la 2-furil-benzotiazol (IV, V respectiv VII, VIII).

În poziția 4 bromul determină o creștere mai accentuată a R_f -ului decât în poziția 6, la derivații 2-furil-benzotiazolului (VIII, IX respectiv X, XI).

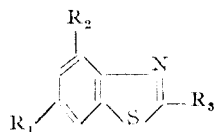
Aceste fapte pot fi explicate satisfăcător dacă se admite că în fixarea benzotiazolilor rolul principal revine formării unor complecși-n, între suprafața adsorbantului ca acceptor de electroni și electronii neparticipanți ai atomului de azot, ca punct de ancorare, legăturile care se angajează fiind cu atât mai puternice cu cât densitatea de electroni la nivelul azotatului este mai mare. În aceste condiții este de așteptat ca un substituent în 6 (para-față de azot) să provoace o creștere a R_f -ului cu atât mai accentuată cu cât îi corespunde o valoare σ_p mai mare. Compararea datelor obținute de noi (tabelul I) cu valorile σ_p ($OCH_3 = -0,268$, $CH_3 = 0,170$, $H = 0$, $Cl = +0,227$ și $Br = +0,232$) [13] confirmă cele de mai sus. Atribuirea rolului determinat în fixarea azotului este justificată și de unele date din literatură. Astfel N. K u c h a r c z y k și colab. [14], studiind comportarea cromatografică a naftalinei în comparație cu cea a benzotiofenului și chinolinei — atât pe silice cât și pe oxid de aluminiu — constată că introducerea atomului de sulf nu modifică practic R_f -ul în timp ce prezența azotului determină o creștere foarte pronunțată a capacității de fixare. În favoarea acestui punct de vedere pledează și rezultatele obținute de L. H. K l e m m și colab. [15], în studiul adsorbției unor heterocicluri pe oxidul de aluminiu.







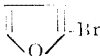


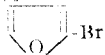
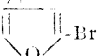
Valorile R_f foarte apropiate ale substanțelor IV, V respectiv VII și VIII pot fi considerate ca un indiciu al importanței pe care o au efectele electronice ce se exercită asupra atomului de azot, în interacțiunea dintre benzotiazoli și adsorbant. Într-adevăr din pozițiile 6 (IV, VIII), 4' (V) și 5' (VII) se transmit practic aceleași efecte, avînd în vedere că între atomul de azot și aceste poziții conjugarea nu e întreruptă.

Faptul că derivați 2-furil (2')-benzotiazolului substituiți în 4 (IX și XI) (substituentul în orto-față de azot) se fixează mai slab, poate fi pus pe seama unui impediment steric exercitat de atomul de brom la angajarea legăturii azot-adsorbant.

Migrarea unei substanțe pe suprafața unui adsorbant este determinată de un număr relativ mare de efecte uneori antagoniste, așa încît interpretarea dată aici pentru comportarea substanțelor I...XI privește numai unul din aspectele pro-

Tabel 1

Valorile $R_f \times 100$ și $R_m \times 100$ pentru benztiazolii studiați

Substanța	$R_f \times 100$	$R_m \times 100$
6-Metoxi-2-fenil-benztiazol (I) $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	12,5	84,5
6-Metil-2-fenil-benztiazol (II) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	26,0	45,4
2-Fenil-benztiazol (III) $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	29,5	37,8
6-Clor-2-fenil-benztiazol (IV) $R_1 = \text{Cl}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	40,0	17,6
2-[4'-Clor-fenil]-benztiazol (V) $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	41,5	14,9
2-Furil (2')-benztiazol (VI) $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	12,5	84,5
2-[5'-Brom-furil (2')]-benztiazol (VII) $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	17,5	67,3
6-Brom-2-furil-benztiazol (VIII) $R_1 = \text{Br}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	16,5	70,4
4-Brom-2-furil-benztiazol (IX) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{Br}$; $R_3 =$ 	39,0	19,4
6-Brom-2-[5'-bromfuril (2')]-benztiazol (X) $R_1 = \text{Br}$; $R_2 = \text{H}$; $R_3 =$ 	24,0	50,1
4-Brom-2-[5'-bromfuril (2')]-benztiazol (XI) $R = \text{H}$; $R_2 = \text{Br}$; $R_3 =$ 	54,0	-7,0

blemei. Într-adevăr, în cazul substanței I, de exemplu, grupa metoxi-, înafara influenței pe care o are asupra repartiției densității de electroni la nivelul atomului de azot, mai constituie și un nou punct de ancorare care apare în molecula benzotiazolului. Cei doi factori acționează în același sens și anume ei cresc capacitatea de fixare. Aprecierea cantitativă a contribuției unuia sau a altuia nu poate fi făcută cu datele aduse de prezenta lucrare. R_f -ul mai mic al 2-furil-(2')-benzotiazolului (VI) față de cel al 2-fenil-benzotiazolului (III) este o indicație a ponderii mari pe care o are interacțiunea dintre oxigenul nucleului furanic și suprafața adsorbantului. În sprijinul acestei afirmații vin și rezultatele obținute de J. Franc [16] la cromatografia pe hirtie a acidului furoic.

În încheiere menționăm că datele obținute de noi în clasa benzotiazolilor, confirmă regulile generale date de Brockmann [17], privind influența grupărilor funcționale asupra adsorbției.

(Intrat în redacție la 6 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. J. W. H. Zijp, Rec. Trav. chim., **75**, 1060 (1956).
2. L. C. Mitchell, J. Assoc. Ofic. Agr. Chemists, **41**, 781 (1958), prin Chem. Abstr., **53**, 2525 c (1959).
3. I. Herr, Plaste Kautschuk, **10** (12), 737 (1963), prin Chem. Abstr., **60**, 13 418c (1964).
4. K. Fries și W. Buchler, Liebigs Ann. Chem., **454**, 233 (1927).
5. W. Pfitzinger și L. Gattermann, Ber. dtsh. chem. Ges., **22**, 1063 (1889).
6. P. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges., **19**, 1067 (1886).
7. V. Fărcășan și C. Makkay, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 145 (1959).
8. V. Fărcășan, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 103 (1962).
9. V. Fărcășan și colab., rezultate încă nepublicate.
10. Ž. Stojanac și V. Hahn, Croat. Chem. Acta, **34**, 237 (1962).
11. M. T. Bogert și H. B. Corbit, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 783 (1926).
12. H. Meyer, Monatsh., **22**, 777 (1901).
13. D. H. McDaniel și H. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
14. N. Kucharczyk, J. Fohl și J. J. Vymetal, J. Chromatog., **11**, 55 (1963).
15. L. H. Klemm, E. P. Antoniadis, G. Capp, E. Chiang și E. Y. K. Mak, J. Chromatog., **6**, 420 (1961).
16. J. Franc, J. Chromatog., **3**, 317 (1960).
17. H. Brockmann, Angew. Chem., **59**, 199 (1947).

ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ БЕНЗТИАЗОЛОВ В ТОНКОМ СЛОЕ

(Резюме)

Авторы прослеживают поведение некоторых производных 2-фенил-,соответственно 2-фурил-бензтиазола. I...XI, при хроматографии в тонком слое (Silicagel G). Из значений R_f , которые сравниваются со значениями T_R заместителей в положении 6, а также из поведения веществ IX и XI делается вывод, что атом азота играет большую роль в закреплении бензтиазолов на поверхности адсорбента. Обсуждается и роль кислорода метоксильной группы и фуранового ядра в этом процессе.

LA CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE DE CERTAINS BENZTHIAZOLS

(R é s u m é)

Les auteurs ont observé le comportement à la chromatographie en couche mince (Silicagel G) de certains dérivés respectifs du 2-phényl- et du 2-furyl-benzthiazol, I...XI. Des valeurs R_f qui sont comparées aux valeurs σ_p des substituants de la position 6, ainsi que du comportement des substances IX et XI, on tire la conclusion que l'atome d'azote joue un rôle important dans la fixation des benzthiazols sur la surface de l'adsorbant. On met également en discussion le rôle de l'oxygène du groupe métoxy- et du noyau furanique dans ce processus.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE REINECKEATEN DER ORGANISCHEN N-BASEN

GÁBOR BODA und CSABA VÁRHELYI

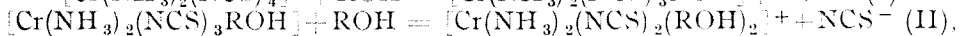
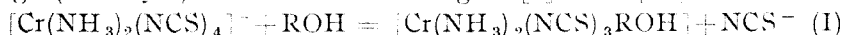
Die optischen Eigenschaften der intensiv gefärbten Salze der Reineckesäure: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ mit organischen N-Basen wurden sehr wenig untersucht. A. Hantzsch und H. Carlsohn [1], P. J. Krausz und J. Kovács [2] haben sämtliche Spektraldaten des sichtbaren Bereiches einiger Verbindungen vom Typ Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ mitgeteilt.

In früheren Mitteilungen [3, 4] haben wir eine Reihe von Reineckeaten mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen dargestellt und charakterisiert. Die thermische Stabilität und der Pyrolysenvorgang dieser Substanzen wurde auf thermogravimetrischem Wege verfolgt. Da den optischen Eigenschaften der Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ -Verbindungen sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Hinsicht (z. B. für die kolorimetrische Bestimmung der N-Basen) eine besondere Bedeutung zukommt, haben wir eine systematische Untersuchung über die sichtbaren und die ultravioletten Spektren der Reineckeaten der N-Basen durchgeführt.

Experimenteller Teil. Die Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ -Verbindungen wurden aus der 1%igen wässrigen Lösung des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ mit überschüssiger Aminchlorhydratlösung durch doppelte Umsetzung erhalten [3, 4].

Die spektrophotometrischen Untersuchungen wurden unter Verwendung von verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit Hilfe eines Spektrophotometers „Beckmann D. B.“ durchgeführt. Die Lage und die Höhe der Absorptionsmaxima wurden auch mit Hilfe eines Spektrophotometers „NSU-Carl Zeiss Jena“ präzisiert.

Da die Reineckeat-Lösungen eine mehr oder weniger starke photokatalysierte Zersetzung (Solvolyse) nach den Gleichungen [I] und [II] erleidet:



wurden alle Messungen bei Zimmertemperatur, 5–10 Minuten nach Auflösung der Proben vorgenommen.

Einige Absorptionsspektren sind in der Abb. 1 dargestellt. Die Spektraldaten der obenerwähnten Verbindungen geben wir in Tabelle 1 wieder.

Konzentration der Reineckeaten: $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit, bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit. Versuchstemperatur: 23°C. Küvettendurchmesser: 0,502, bzw. 0,998 cm.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die Absorptionsspektren der Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ -Verbindungen denen des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ -Salzes sehr

Spektraldata einiger Reineckaten der organischen N-Basen

Nr.	Formel λ m μ	log ϵ mol $^{-1}$ · lit · cm $^{-1}$					525	
		230	235	264	269	309		396
1	Benzylamin. HR		4,36			4,21	1,96	2,05
2	Tripropylamin. HR		4,35			4,22	1,97	2,06
3	o-Chlor-anilin. HR		4,51			4,28	1,97	2,05
4	m-Chlor-anilin. HR		4,51			4,27	1,96	2,06
5	p-Chlor-anilin. HR		4,51			4,28	1,94	2,05
6	2-Äthyl-anilin. HR		4,50			4,22	2,02	2,05
7	α -Picolin. HR		4,38	4,07	4,06	4,26	1,99	2,07
8	β -Picolin. HR		4,37	4,06	4,05	4,25	1,99	2,07
9	γ -Picolin. HR		4,36			4,19	1,95	2,03
10	2,2', 6,6'-Tetramethylpi- peridin. HR		4,37			4,26	1,97	2,05
11	p-Amino-acetophenon. HR		4,45			4,53	3,93	2,05
12	symm. Collidin. HR	4,67				4,27*	2,02	2,08
* 307 m μ 4,27 313 m μ 4,29								
	λ m μ		234/235			308	395	525
13	NH $_3$ · R · H $_2$ O		4,37			4,27	1,95	2,05
14	Triäthanolamin. HR		4,37			4,25	1,96	2,05
15	Anilin. HR		4,51			4,30	1,97	2,07
16	N-Monoäthyl-anilin. HR		4,50			4,30	1,96	2,05
17	p-Toluidin. HR		4,54			4,29	2,00	2,08
18	2-Äthyl-4-Cl-anilin. HR		4,52			4,30	1,95	2,04
19	2-Äthyl-4-Br-anilin. HR		4,49			4,29	1,97	2,05
20	o-Anisidin. HR		4,50			4,28	2,03	2,08
21	p-Anisidin. HR		4,51			4,32	1,97	2,06
22	α -Naphthylamin. HR		4,62			4,37	2,02	2,08
23	N-Dimethyl- α -naphthylamin. HR		4,59			4,39	1,96	2,05
24	Äthylamin. HR		4,37			4,25	1,96	2,054
25	Propylamin. HR		4,373			4,253	1,965	2,058

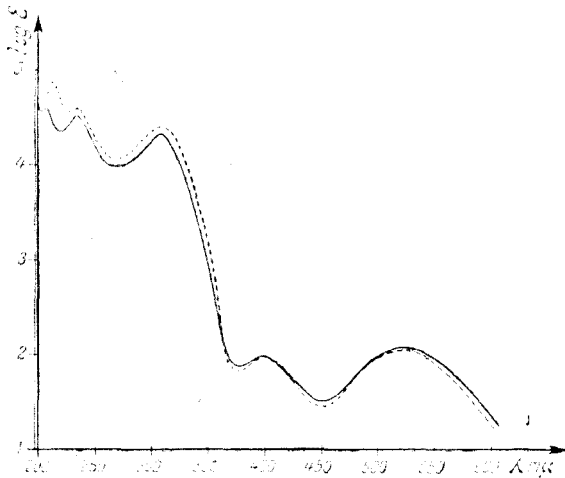
„R“ = [Cr(NH $_3$) $_2$ (NCS) $_4$].

Abb. 1. Absorptionsspektren von:
 a) p-Anisidin H[Cr(NH $_3$) $_2$ (NCS) $_4$],
 b) N-Dimethyl- α -naphthylamin.
 H[Cr(NH $_3$) $_2$ (NCS) $_4$].

ähnlich. Die Absorptionsmaxima erscheinen praktisch bei denselben Wellenlängen, d.h. 234-235 $m\mu$, 308-309 $m\mu$, 396 $m\mu$ und 525 $m\mu$. Die UV-Spektren einiger Reineckeaten der heterocyclischen Basen, wie α -, β -Picolin und symm. Collidin weisen Abweichungen, der Überlagerung verschiedener einfacher Absorptionsbanden zufolge auf. Bei diesen Versuchen wurde Methanol als Lösungsmittel verwendet. Die an der unteren Grenze des UV-Spektrumbereiches erscheinende Bande (234-235 $m\mu$) hat auch eine theoretische Bedeutung, wir haben jedoch keine Literaturangaben über ihre Existenz. Die Lage dieser Absorptionsbande ist in der Nähe derjenigen des Methanols und gibt bei verschiedenen Versuchsbedingungen reproduzierbare Werte.

Für die Erklärung der Herkunft dieser Banden wurden die methanolischen Lösungen der p-Anisidin, $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ und $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ -Salze bei verschiedenen Konzentrationen spektrophotometrisch untersucht. Wie aus Tabelle 2 und Abbildung 2 hervorgeht, verändert sich die Höhe des Absorptionsmaximums mit der Konzentration nach dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Extinktion der methanolischen Reineckeatenlösungen von der Konzentration

Konzentration c · 10 ⁵ Mol/lit	Extinktion (E)	
	p-Anisidin, HR	NH ₄ -R
0,8	0,227	0,187
1,0	0,291	0,225
1,6	0,450	0,363
2,0	0,594	0,452
4,0	1,200	0,902

Diese Messungen bestätigen, daß das in den Spektren der Reineckeaten bei 234 $m\mu$ auftretende Maximum von dem $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ Ion herrührt. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß das Absorptionsspektrum der Reineckeaten der N-Basen von der Natur des Reineckeatenions: $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ bestimmt wird. Die in der äußeren Koordinationssphäre gebundene organische Aminmolekül beeinflusst im allgemeinen nur die Absorptionsintensitäten (die Höhe der Absorptionsmaxima). Dieses Phänomen wurde durch Vergleich der UV-Spektren des Anilins, des $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ und des Anilin, $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ erklärt.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die optischen Eigenschaften der Reineckeaten wurde auch verfolgt. Die optischen Messungsergebnisse unter Anwendung von Lösungsmitteln mit verschiedenen Polaritäten sind

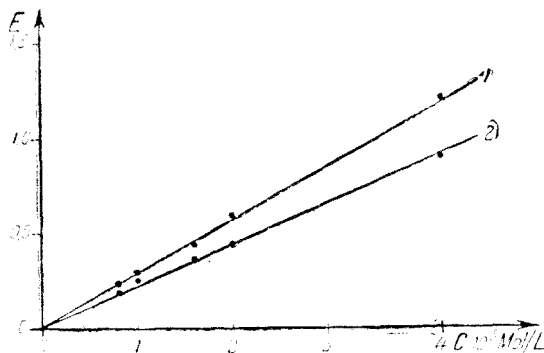


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion einiger Reineckeaten von der Konzentration bei $\lambda = 234 m\mu$ in Methanol, (d=1,0 cm).
a) p-Anisidin, $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
b) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$

Tabelle 3

Spektraldaten der Verbindungen: Anilin, Anilin, HR und $\text{NH}_4\text{-R}$

Verbindung	λ , m μ	ϵ
Anilin (5)	236	6919
	285	1259
Anilin, HR	234	32,965
	308	19,820
	395	93,2
	525	116,7
$\text{NH}_4\text{-R}$	234	23,510
	308	18,730
	395	89,2
	525	112,7

Tabelle 4

Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption der p-Anisidin, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

Lösungsmittel	λ , m μ		ϵ
Dimethylformamid	393	520	310
	92,2	105,2	27,890
Azeton	395	520	
	96,2	112,7	
Cyclohexanon	392	520	
	108,7	114,7	
Äthyl methyl keton	397	520	
	109,2	118,7	
Äthylacetat	394	520	
	104,2	115,2	
Methanol	395	520	308
	94,7	116,2	21,310

in Tabelle 4 dargestellt. Wie aus dieser hervorgeht, ist die Lage der Absorptionsmaxima in dem sichtbaren Bereich des Spektrums von der Natur des Lösungsmittels praktisch (innerhalb einer Fehlergrenze von 2%) unabhängig.

Die Verschiebung der Absorptionsbanden im UV-Bereich wegen des „Lösungsmittelleffektes“ kann auch erhebliche Werte erreichen. Die Untersuchung dieser Banden ist infolge der starken eigenen Absorption der organischen N-Basen in diesem Spektralbereich sehr erschwert. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Höhe der Maxima ist erheblich und hängt von der Natur des Lösungsmittels ab. Wir konnten jedoch keine Gesetzmäßigkeit im Zusammenhang mit der Polarität des Lösungsmittels finden. Die Natur des Lösungsmittels übt nicht nur auf die optischen Eigenschaften der Reineckeaten, sondern auch auf die Stabilitätsänderungen ihrer Lösungen mit der Zeit einen Einfluß aus.

Die langsame Zersetzung der Reineckeate-Lösungen ist von der Natur des Lösungsmittels, der Zeit und der Temperatur beeinflusst. Mit dieser Zersetzung (Solvolyse) verändern sich auch die optischen Eigenschaften der Lösungen. Die größte Stabilität besitzen die Reineckeate-Lösungen in Cyclohexanon und in Dime-

thylformamid. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Veränderung der Lichtabsorption mit der Zeit bei p-Anisidin, $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ - und $NH_4^+Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$ -Lösungen in Methanol, bei Zimmertemperatur zusammengestellt.

Tabelle 5

Abhängigkeit der Extinktion der methanolischen Reineckeatenlösungen von der Zeit*

Zeit λ_{max} in Stunden	p-Anisidin, HR		NH_4^+R	
	396	520	395	520
0,25	0,190	0,234	0,176	0,222
1,00	0,190	0,234	0,176	0,222
1,25	0,190	0,234	0,176	0,222
2,00	0,191	0,235	0,176	0,222
3,50	0,196	0,236	0,175	0,220
17,00	0,210	0,243	0,168	0,211

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, erleiden die methanolischen Lösungen der Reineckeaten von einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit nach der Auflösung innerhalb 1–2 Stunden keine Veränderungen. Dieses Phänomen hat eine besondere analytische Bedeutung. Die Lage und die Intensität beider im sichtbaren Bereich des Spektrums liegenden Absorptionsbanden verändert sich innerhalb 1–2 Stunden nicht; deshalb kann man die Absorptionsmessungen bequem, mit einer gutem Genauigkeit durchführen.

Die einfache Bildung der Reineckeaten der N-Basen durch doppelte Umsetzung, ihre geringe Löslichkeit unter bestimmten Bedingungen und ihre intensive rotviolette Farbe in polaren organischen Lösungsmitteln ermöglicht die kolorimetrische Bestimmung der obenerwähnten organischen Basen.

Was die analytische Anwendbarkeit dieser Verbindungen anbelangt, erscheinen folgende Probleme:

1. Die Auswahl der geeignetsten Wellenlängen für die kolorimetrischen Messungen.
2. Die Untersuchung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bei dieser Wellenlänge.

Wie aus Abb. 1. und aus den Angaben der Tabelle 1 hervorgeht, ist es zweckmäßig die kolorimetrischen Messungen bei λ 520 m μ vorzunehmen. Die in Tabelle 6 und in Abb. 3. für die methanolische Lösung des p-Anisidin, $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ -Salzes dargestellten Werte bestätigen, daß die Lichtabsorption bei dieser letzten Wellenlänge dem Lambert—Beerschen Gesetz folgt.

Tabelle 6

Abhängigkeit der Extinktion der methanolischen p-Anisidin, $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ von der Konzentration (d = 1,00 cm) bei 520 m μ

c · 10 ³ Mol/Lit	E	c · 10 ³ Mol/Lit	E
0,5	0,061	5,0	0,604
1,0	0,118	7,0	0,837
2,0	0,234	10,0	1,211

Die experimentellen Angaben bestätigen, dass die Extinktion der Reineckeat-Lösungen sich in einem Konzentrationsbereich von $0,5-10 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit linear verändert.

Schlussfolgerungen. 1. Es wurde die Lichtabsorption einer Reihe von Amin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ -Verbindungen in Methanol untersucht (amin = aliphatische, aromatische und heterocyclische Amine).

2. Die methanolischen Lösungen dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen 4 Absorptionsmaxima: 2 im sichtbaren und 2 im UV-Bereich, ungefähr bei gleichen Wellenlängen, wie z. B. im Fall des $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ ($234-235, 308-309, 395-396$ und $525 \text{ m}\mu$). Eine bedeutende Abweichung tritt nur bei einigen Derivaten der heterocyclischen Basen, wie es die Picoline, symm. Collidin, usw. sind, im UV-Bereich auf.

3. Die verschiedenen organischen Lösungsmitteln beeinflussen im allgemeinen nur die Absorptionsintensitäten.

4. Es wurde bestätigt, daß die bei $234-235 \text{ m}\mu$ auftretende Bande mit dem $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ Anion in Zusammenhang steht.

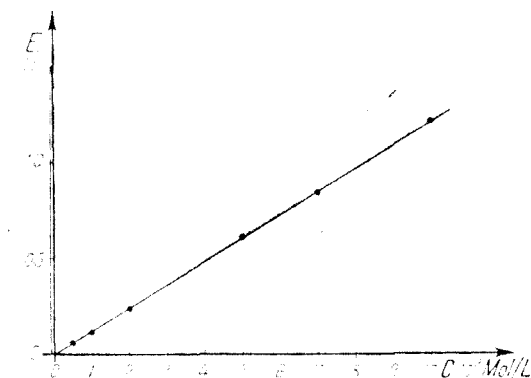


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion der *p*-Anisidin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ von der Konzentration bei $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ in Methanol ($d = 1,0 \text{ cm}$).

5. Die Beständigkeit der Reineckeat-Lösungen ist von der Natur des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst. Die größte Stabilität haben die Lösungen in Dimethylformamid und Cyclohexanon. Die methanolischen Lösungen der Amin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ verändern sich nach der Auflösung 1–2 Stunden lang nicht. Nach längerer Zeit (4–12 Stunden) verändern sich die Absorptionsintensitäten, so wie auch die Lagen der Absorptionsmaxima, einigen Solvationsreaktionen zufolge. Die Zersetzung der Reineckeat-Lösungen ist in allen Fällen von dem Sonnenlicht beschleunigt.

6. Diese Messergebnisse beweisen, daß die schwerlöslichen Amin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ Verbindungen für die photokolorimetrische Bestimmung der organischen N-Basen sehr geeignet sind.

(Eingegangen am 21. März 1967)

LITERATUR

1. A. Hantzsch und H. Carlsohn, *Z. anorg. Chem.*, **156**, 199(1925).
2. P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Sci. Budapestinensis de R. Jótivos nom., Sect. Chim.*, **4**, 37(1962).
3. G. Boda, Cs. Várhelyi und A. Mostis, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **10**, (2) 63(1965)
4. Cs. Várhelyi, G. Boda und L. Bradu, *Anal. Univ. Bucureşti, Ser. Şt. Nat., Chim.*, **14**, (2) 49(1965).
5. H. Ley und H. Specker, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **72**, 192(1939)
6. J. Bjerrum und A. W. Adamson, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 329(1956).
7. A. W. Adamson, *L., Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3183(1958).

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC ASUPRA SĂRURILOR DE TIP REINECKE CU DIFERITE N BAZE ORGANICE

(R e z u m a t)

Sărurile intense colorate ale acidului Reinecke: $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ cu diferitele N-baze organice au fost puțin studiate din punctul de vedere al proprietăților optice [1,2].

Noi am extins cercetările noastre asupra unei serii întregi de combinații cu diferite N-baze organice, alifatică, aromatică și heterociclice, majoritatea acestora fiind obținute și studiate pentru prima dată. Am studiat absorbția luminii într-o serie de solvenți organici polari, atât în domeniul vizibil cât și în ultraviolet. Au fost studiate spectrofotometric 25 de combinații de tipul Amin. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ (vezi tabelul 1).

Soluțiile reineckeateilor N-bazelor în solvenți organici prezintă 4 benzi de absorbție și anume la 234—235, 308—309, 395—396 și 525 m μ .

Am demonstrat că în spectrele UV apar anumite abateri, mai ales în cazul unor amine heterociclice, ca picolinele, colidina, etc.

Am dovedit că banda de la 234—235 m μ nesemnaltată în literatură, este în strinsă legătură cu anionul $Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$ (vezi fig. 2 și tabelul 2).

Natura solvenților organici polari are influență asupra intensităților de absorbție (vezi tabelul 4) și asupra stabilității soluțiilor de reineckeatei. Stabilitatea cea mai mare o prezintă soluțiile de Amin. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ în dimetilformamidă și în ciclohexanonă.

Soluțiile respective în metanol sînt stabile timp de 1—2 ore după dizolvare. După un timp mai îndelungat reineckeateii se descompun în soluții în urma unor procese de solvoliză. Descompunerea aceasta este catalizată de lumină (vezi tabelul 5). În urma acestor fenomene se schimbă proprietățile optice ale soluțiilor.

Verificarea legii lui Lambert-Beer la 525 m μ , în cazul unor derivați Amin. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ în alcool metilic (vezi tabelul 6) arată că reineckeateii greu solubili ai N-bazelor sînt foarte convenabili pentru dozarea fotocolorimetrică a acestora din urmă.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ ТИПА РЕЙНЕКЕ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ N-ОСНОВАНИЯМИ

(Р е з ю м е)

Авторы изучили спектрофотометрически в видимой и УФ областях 25 соединений кислоты Рейнеке $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими органическими N-основаниями.

Растворы реинекатов типа Амин. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ в органических растворителях имеют 4 абсорбционные полосы, а именно при 234—235, 308—309, 395—396 и 525 м μ . В УФ спектрах появляются определенные отклонения главным образом в случае некоторых гетероциклических аминов, как пикוליны, коллидина и т.д.

Доказано, что не отмеченная в литературе полоса 234—235 м μ находится в тесной связи с комплексным анионом $Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$.

Природа полярных органических растворителей оказывает влияние на абсорбционные интенсивности и на устойчивость растворов реинекатов. Наибольшей устойчивостью обладают растворы Амин. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ в диметилформамиде и в циклогексаноне.

Проверка закона Ламберта-Бера при 525 м μ в случае реинекатов N-оснований в метиловом спирте показывает, что соли типа Амин. $H_2Cr(NH_3)_2(NCS)_4$ являются весьма удобными для фотоколориметрического определения соответствующих N-оснований.

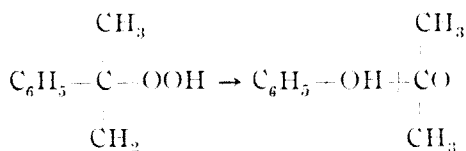
CONTRIBUȚII LA STUDIUL ACTIVITĂȚII CATALITICE A
UNOR SISTEME: $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ÎN REACȚIA DE
DESCOMPUNERE A HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN (I)

de

AUGUSTIN POP, PAUL KRÖBL, LIVIU CORMOȘ ȘI GHEORGHINA LENGYEL

Generalități. Utilizarea oxizilor acizi (silice, alumină, amestecul lor) în cataliza heterogenă are o largă extindere, îndeosebi în prelucrarea diferitelor fracții petroliere. Acești oxizi acționează catalitic, fie ca atare, fie prin utilizarea lor ca suportți de catalizatori cind, prin acțiunea catalizatorului suportat cît și a suportului, au efecte catalitice multiple. S-au folosit astfel de sisteme în procesele de izomerizare a hidrocarburilor, în alchilarea acestora, apoi în procesele de cracare, reformare, hidrocracare, etc. Astfel de sisteme au fost utilizate de asemenea și în procese în care se formează alte funcții organice.

În studiul început de noi asupra unor sisteme sintetice de geluri alumină-silice, am folosit ca reacție-model pentru caracterizarea acțiunii catalitice a acestora, descompunerea hidropoxidului de cumen.



În general, această reacție este catalizată la scară industrială de către acidul sulfuric sau de cationiți forma H. Dar reacția de descompunere a hidropoxidului de cumen a fost încercată și sub acțiunea altor catalizatori solizi. Cercetătorii R. V. Kucer și V. A. Soroca [1] studiază reacția sub acțiunea a diferite sorturi de silicagel. Alți cercetători [2, 3, 4] folosesc argilele activitate de diferite proveniențe sau [5, 6, 7, 8] combinații ale metalelor tranziționale. S-au încercat de asemenea în aceeași reacție și metaloizi în stare liberă [9] sau combinații ale acestora [10]. Au fost utilizate și o serie de săruri ale altor metale [7, 11] precum și oxizi sau sulfuri [12].

În prima etapă lucrările noastre s-au limitat la: sinteza sistemelor $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, analiza termică și tratamentul termic parțial al acestora și studiul cinetic al reacției de descompunere a hidropoxidului de cumen pe sistemele tratate termic, în scopul stabilirii unei corelații între compoziția sistemelor și acțiunea catalitică.

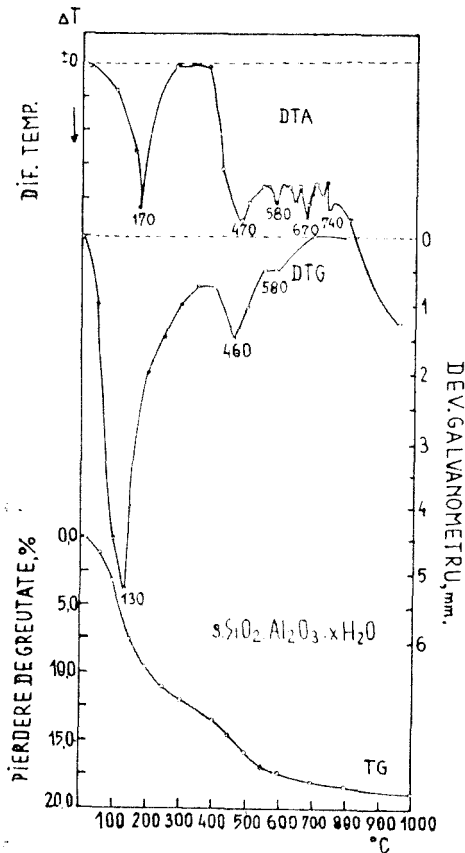
Sinteza sistemelor $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. S-au coprecipitat gelurile mixte, în proporțiile stabilite, dintr-o soluție de acid silicic liber și azotat de aluminiu. Coprecipitarea s-a făcut la temperatura ambiantă (20--25 °C) prin adăugare treptată de soluție de carbonat de amoniu. La un pH în jur de 5 are loc formarea gelului mixt voluminos. Precipitatul filtrat, se lasă timp de câteva zile să se usuce în aer liber. Se usucă apoi la 105 °C, se macină, sortează și se supune tratamentului termic.

În tabelul 1 sînt prezentate sistemele sintetizate și compoziția lor chimică, în stare calcinată timp de 1 oră la 580 °C.

Tabel 1

Sistemele sintetizate și compoziția lor chimică

Nr. crt.	n	m	x la temperatura de activare		Conținut %, în	
			420 °C	580 °C	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	1	0	1,8	1,4	100,0	0,0
2	20	1	—	3	94,3	5,7
3	8	1	3	1	84,7	15,3
4	4	1	—	1/2	76,4	23,6
5	3	1	—	1/5	64,9	35,1
6	2,5	1	—	1/8	56,0	44,0
7	1	5	1	2/3	15,1	84,9
8	0	1	—	—	0,0	100,0



Analizele termice și tratamentul termic. Sistemele au fost supuse încercărilor termogravimetrice și termo-gravimetrice diferențiale în scopul stabilirii modificărilor aduse în compoziție, cit și eventual în structura sistemelor. În general în aceste încercări s-a putut urmări pierderea de apă nelegată și legată în sistem. În fig. 1, este prezentată analiza sistemului celui mai caracteristic, sistemul nr. 5 din tabelul 1, între temperaturile 20–1000 °C.

Din diagramele DTA constatăm că pînă la temperaturi în jur de 550 °C nu se evidențiază modificări chimice în sistem, decît pierderea de apă nelegată și legată. Peste această temperatură, sinuozitatea diagramei DTA se poate interpreta ca efectul unor stabiliri de legături chimice între cei doi oxizi, concomitent cu eliminarea ultimelor cantități de apă. Evidențierea efectelor acestor fenomene este acoperită în parte de efectul puternic endotermic al eliminării apei.

Rezultă că pînă la 350 °C se pierde apa de îmbibare cu o viteză maximă la 130 °C. În intervalul 400–700 °C se pierde marea majoritate a apei legate atîngînd o viteză maximă la 460–470 °C. Ultimele resturi de apă se elimină în intervalul 700–1000 °C cu o viteză constantă. Încălzirea sistemului s-a făcut cu o ridicare de temperatură de 10 °C pe minut, în aer, lucrînd cu probe de cîte 1 gram.

Luînd în considerare aceste curbe, am stabilit ca temperaturi de activare a sistemelor temperatura de 420 °C unde pierderea de apă legată este minimă și 580 °C unde pierderea de apă legată devine constantă și cea mai mare parte a apei legate a fost îndepărtată.

Suprafața specifică sistemelor studiate se dă în tabelul 2.

← F i g. 1

Tabel 2

Suprafața specifică a sistemelor sintetizate

Sistemul	Suprafața specifică m ² /g
1	423
2	399
3	398
4	329
5	314
6	
7	291
8	

Studiul cinetic al acțiunii de descompunere catalitică a hidropoxidului de cumen. Aceste determinări s-au realizat în sistem static într-un reactor de sticlă cu răcire interioară și exterioară (fig. 2). Este necesară o răcire cât mai perfectă pentru a prelua căldura rezultată în timpul reacției de descompunere și deci pentru a menține temperatura sistemului constantă. Ca soluție tip supusă reacției s-a folosit o soluție de 10,94% hidropoxid de cumen în cumen. Din aceasta s-au folosit pentru fiecare determinare câte 21 g soluție în prezența a 2,2 g catalizator. Determinările s-au făcut la temperaturile de 20,30 și 40 °C. În toate cazurile amestecul de reacție a fost puternic agitat cu ajutorul unui agitator magnetic.

Variația conversiei în timp s-a determinat prin dozarea hidropoxidului rămas nedescompus, folosind metoda iodometrică [3, 14]. Reacțiile au fost conduse până la conversii mai mari de 95%.

Ecuția cinetică folosită de noi pentru determinarea constantelor de viteză k , este:

$$\log \frac{a}{a-x} = kt^n \quad (1)$$

Reprezentările grafice ale acestei ecuații sînt drepte pentru $n = 0,86$ în domeniul conversiilor 25–90%, așa cum se vede în fig. 3.

În domeniul conversiilor pînă la 25%, datorită căldurii de adsorbție activate și concentrației relativ mari a reactantului, căldura degajată în proces este mare și transferul de căldură nu este suficient de bun pentru a asigura o temperatură constantă, din care cauză funcția (1) nu este lineară. De asemenea linearitatea funcției nu se menține la conversii mai mari de 90%. Deducem că pentru raportul constant catalizator/reactant, reacția este de ordinul 0,86 adică de ordinul I în raport cu hidropoxidul, însă ordinul de reacție este modificat datorită sistemului heterogen în care se lucrează. Din panta acestei drepte se calculează constanta de viteză (viteza specifică de reacție) pentru proporția de catalizator utilizată. Vitezele specifice de reacție k precum și energiile de activare calculate din diagrama $\log k - 1/T$ (fig. 4.) sînt redată în tabelul 3. Din datele tabelului 3 se constată că în domeniul temperaturilor de lucru, viteza de reacție se dublează pentru o variație a temperaturii de 10 °C.

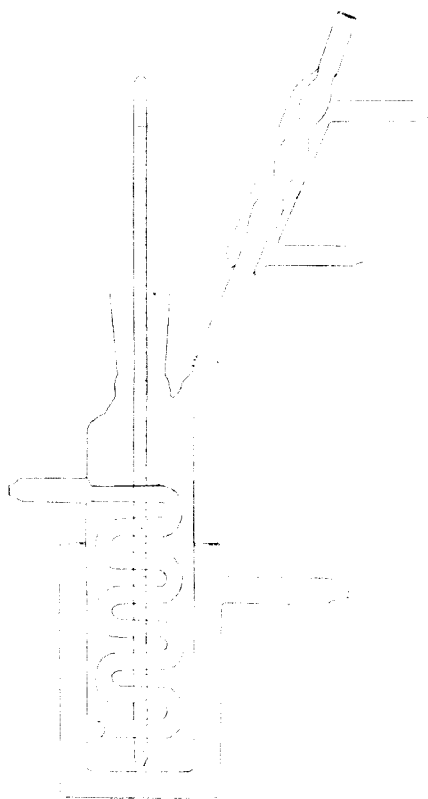


Fig. 2.

Tabel 3
Vitezele specifice de reacție k și energiile de activare

Sistemul	k_{20}	k_{30}	k_{40}	E kcal/mol
$4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	12,5
$2,5 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	12,4

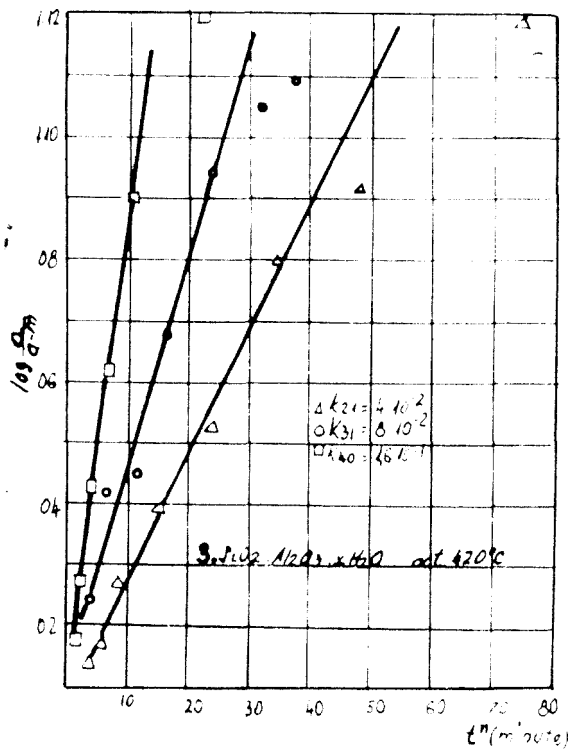


Fig. 3.

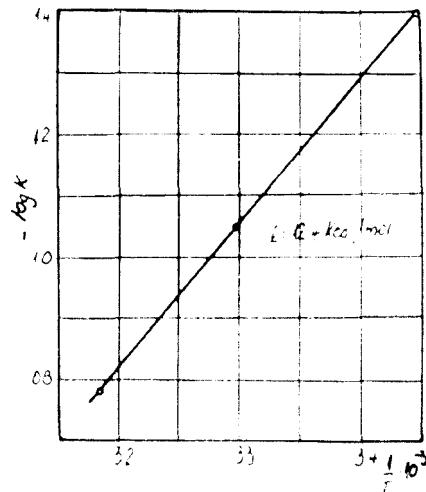


Fig. 4.

Variația conversiei în funcție de compoziția sistemului și de temperatura de reacție este redată în tabelul 4.

Tabel 4

Variația conversiei în funcție de compoziția sistemului și de temperatura de reacție

Sistemul	Temperatura de activare a sistemelor				
	420 C		580 C		
	Temperatura de reacție				
	20 C	30 C	20 C	30 C	40 C
1	3	16	0,1	6	10
2	-	-	16	22	33
3	10	18	48	70	80
4	30	55	61	79	89
5	54	75	83	85	94
6	31	49	57	70	87
7	28	43	44	54	70
8	0	0	0	0	20

Din datele tabelului 4 rezultă că pentru sistemul nr. 5, avem cele mai mari conversii. Pentru același sistem, conversia crește o dată cu temperatura de lucru. Conversia determinată după același timp de reacție, la același raport catalizator, reactant, crește o dată cu creșterea raportului moli Al_2O_3 / moli SiO_2 până la valoarea 1:3 (fig. 5 și fig. 6), după care descrește devenind zero pentru sistemul $Al_2O_3 \cdot xH_2O$.

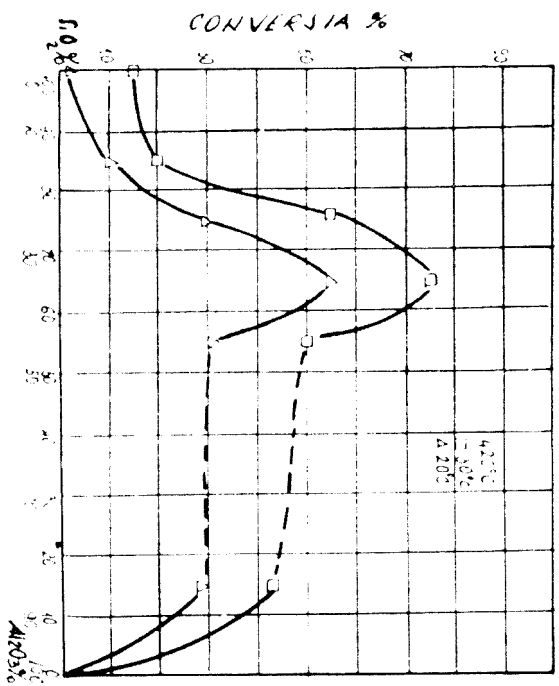


Fig. 5.

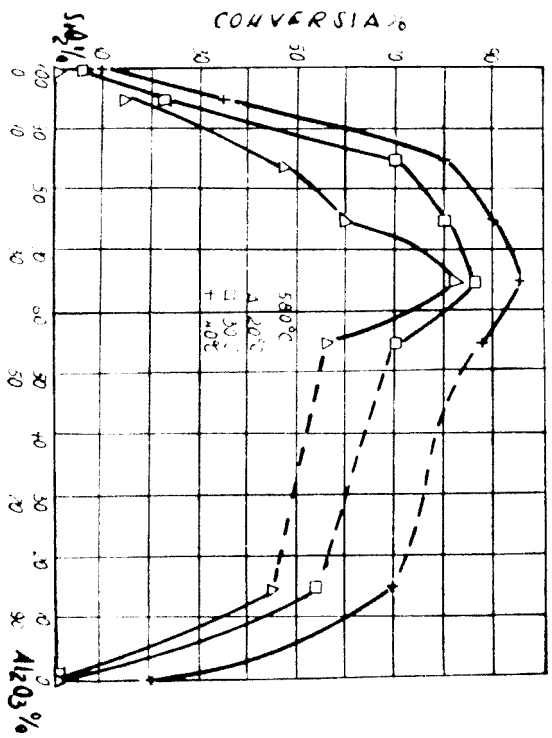


Fig. 6.

Din datele experimentale prea puține, nu putem trage concluzii complete asupra dependenței conversiei de temperaturile de activare ale sistemelor, ceea ce se va urmări în continuare în investigațiile noastre.

Concluzii. Cercetarea produșilor de reacție s-a făcut prin determinarea analitică a fenolului și acetonei [15] rezultate la conversii avansate. Din aceste determinări tragem concluzia că randamentul în fenol este cuprins între 88-92%, deci descompunerea se realizează cu o selectivitate bună.

Datele cinetice ne îndreptățesc să considerăm acest mod de descompunere a hidroperoxidului de cumen avantajos, avînd în vedere că descompunerea este posibilă la concentrații mici ale acestuia. Se evită astfel conversiile mari în procesul de oxidare a cumenului și concentrarea hidroperoxidului rezultat. Ca o consecință, formarea de produși secundari, atît în procesul de oxidare a cumenului cît și în operațiile de concentrare a hidroperoxidului, au loc într-o proporție mult mai redusă.

(Intrat în redacție la 8 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. R. V. Kucer și V. A. Soroka, Zhur. priklad. khim., **34**, 1573 (1961).
2. S. Carra, Chimica e Industria, **45**, 1087 (1963).
3. Z. Leszczynski, Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., **25**, 109 (1966).
4. H. Sodomann, B. Hanschulz și M. Hanke, 1136713, 20 sept. 1962; Chem. Abstr., **58**, 4471 (1963).
5. V. A. Shushunov și J. A. Shlyaponikov, Turad. khim. i kin. tehmol., **1959**, 13.
6. E. A. Kuzmina și V. A. Shushunov, Kin. perekis. soed., **1963**, 231.
7. M. S. Karasch, A. Fons și W. Nudenberg, J. org. Chem., **15**, 748 (1950).
8. I. P. Fortmin și H. I. Waterman, (to Shell Development Co.) U. S. Pat. 2 617 809.9 mart. 1954; Chem. Abstr., **49**, 6305 (1955).
9. I. Scriabine (to Société des usines chimiques Rhône-Poulenc), U.S. Pat. 2 668 859.9 febr. 1954; Chem. Abstr., **49**, 4019 (1955).
10. I. P. Fortmin și H. I. Waterman, Chem. Eng. Sci., **2**, 182 (1953).
11. S. A. Elprochine, Fr. Pat. 1 307 008.19 oct. 1962; Chem. Abstr. **58**, 12470 (1963).
12. Yu. N. Bocharov, A. B. Vol-Epshstein, B. I. Makalets, S. M. Markevich și V. A. Yanshevskii, U.R.S.S. 166 7091 Dec. 1964; Chem. Abstr., **62**, 10372 (1965).
13. C. Friedel și D. Crafts, Ann. Chim. Phys., **14**, 1 (1884).
14. I. P. Wibaut, H. B. von Leewen și B. van der Wal, Rec. Trav. chim., **73**, 1033 (1954).
15. H. Hook și H. Kropf, Angew. Chem., **69**, 313 (1957).

К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА (I) (Резюме)

Авторы начали систематическое исследование каталитических свойств систем кремне-алюминиевых синтетических гелей, используя в качестве образцовой реакции разложение гидроперекиси кумола.

Синтез упомянутых выше смешанных гелей произведен соосаждением из растворов свободной кремниевой кислоты и нитрата алюминия в присутствии карбоната аммония. В работе изображены как кривые DTA, DTG и TG этих синтетизированных систем, так и величина специфических поверхностей. Изучается затем кинетика разложения гидроперекиси кумола и деятельность синтетизированных систем в зависимости от их строения, причем эти системы активированы при температуре 420 и 580°C. Констатируется кинетика I-го порядка по отношению к гидроперекиси кумола, работа с постоянным отношением реагент: катализатор.

Получаются конверсии гидроперекиси кумола до 95% с выходами в феноле и ацетоне до 92%.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES SYSTÈMES $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
DANS LA RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE L'HIDROPEROXYDE DE CUMÈNE (I)

(R é s u m é)

Les auteurs entreprennent l'étude systématique des propriétés catalytiques des systèmes silico-alumino-gels synthétiques, en utilisant comme réaction-modèle la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène.

La synthèse des gels mixtes mentionnés a été effectuée par coprécipitation dans les solutions d'acide silicique libre et d'azotate d'aluminium en présence de carbonate d'ammonium. On montre dans la présente étude les courbes DTA, DTG et TG de ces systèmes synthétisés ainsi que la grandeur des surfaces spécifiques. On étudie de même la cinétique de la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène et l'activité des systèmes synthétisés en fonction de leur composition, ces derniers étant activés aux températures de 420 et 580 C. On observe une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'hydroperoxyde de cumène, en travaillant avec un rapport constant réactant : catalyseur.

On obtient des conversions de l'hydroperoxyde de cumène allant jusqu'à 95%, avec des rendements en phénol et acétone jusqu'à 92%.

STUDIUL ASUPRA SULFONAMIDELOR, BENZAMIDELOR ȘI BENZHIDRAZIDEI, OR (XXII)

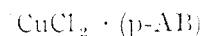
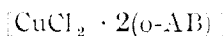
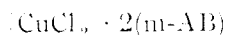
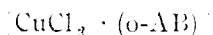
Studiul fotocolorimetric al complecșilor CuCl_2 cu o- m- și p-aminobenzamida

de

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

În lucrările precedente s-au sintetizat o serie de combinații complexe ale diferitelor săruri metalice cu izomerii o-, m- și p-aminobenzamidei (notate o-AB, m-AB și p-AB). În toate cazurile, raportul de combinare obținut prin sinteză a fost 1 Me:1 Bază sau/și 1 Me: 2 Baze.

În condițiile de sinteză, clorura de cupru adăunează atât una, cât și două molecule de o-AB, dar numai una de p-AB și totdeauna două molecule de m-AB, obținându-se următoarele combinații:



Toate aceste combinații sînt solubile în metanol, mediul de sinteză utilizat formînd soluții colorate în verde. Înregistrînd cu ajutorul unui spectrograf Beckmann curbele de absorbție a luminii atât pentru bazele libere, cât și pentru CuCl_2 sau amestecurile 1 Cu: 1 Bază, respectiv 1 Cu: 2 Baze, și utilizînd soluțiile metanolice în concentrație de $5 \cdot 10^{-3}$ M, se constată următoarele:

Bazele libere (o-AB, m-AB, p-AB) absorb puternic în regiunea spectrală $\lambda = 320-380$ nm; la soluția de CuCl_2 absorbția crește ceva mai lent între $\lambda = 320-450$ nm; la amestecurile echimolare de CuCl_2 și izomerii aminobenzamidei, în raport de 1:1 sau 1:2, curbele de absorbție se deplasează puțin spre lungimi de undă mai mari. Numai absorbția amestecului 1 CuCl_2 : 1 o-AB se detașează net spre lungimi de undă mai mari ($\lambda = 350-460$ nm). Curbele de absorbție a celorlalte două amestecuri, cu m-AB și p-AB în raport de 1:1, se apropie mult de curba de absorbție a CuCl_2 singure, înecît la amestecul cu p-AB curbele se suprapun pe o anumită întindere (fig. 1).

În continuare, cu ajutorul unui fotocolorimetru FEK, s-a urmărit să se vadă dacă în soluțiile metanolice ale componentilor (CuCl_2 și o-, m- sau p-AB) se formează complecși și în alte rapoarte de combinare decît cele obținute prin

sinteză și, dacă e posibil, să se determine constantele de instabilitate ale complexelor formați. S-au studiat astfel sistemele:

I. CuCl_2 - o-AB - metanol;

II. CuCl_2 - m-AB - metanol;

III. CuCl_2 - p-AB - metanol.

Cu tehnica de lucru s-a folosit metoda amestecurilor continue, echimoleculare și nechimoleculare [3], metoda scriilor cu concentrații variabile ale unuia dintre componenți [4] și metoda Asmus [5].

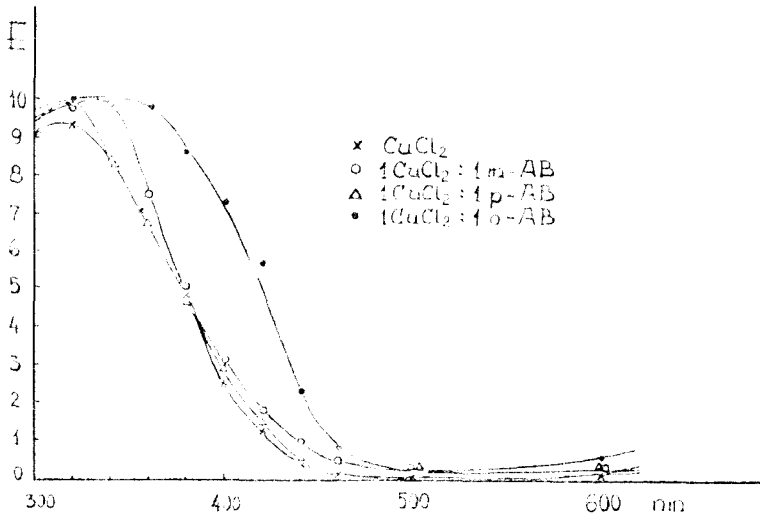


Fig. 1. Curbele de absorbție ale CuCl_2 și ale amestecurilor 1 CuCl_2 : 1 o-, m- și p-AB.

În fig. 2 sînt reprezentate curbele de extincție ale sistemului I, în amestecuri izomolare, pentru concentrațiile $5 \cdot 10^{-3}$ M (a), $2,5 \cdot 10^{-3}$ M (b) și $1,25 \cdot 10^{-3}$ M (c) la $\lambda = 413$ nm (filtrul 2) și cuva d = 2 cm. Figura 3 reprezintă rezultatele determinărilor după metoda Asmus, cu soluții $5 \cdot 10^{-3}$ M de CuCl_2 și $2 \cdot 10^{-2}$ M de o-AB (curbele punctate). După ambele metode rezultă același raport de combinare 1 CuCl_2 : 1 (o-AB). Prin sinteză, însă, s-a obținut și combinația 1 CuCl_2 : 2(o-AB).

În figura 4 sînt relate abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului II în amestecuri de soluții izomolare pentru concentrațiile $2 \cdot 10^{-2}$ (a), $1,33 \cdot 10^{-2}$ (b) și $1 \cdot 10^{-2}$ (c) M, iar în fig. 5, curbele notate cu cerulele reprezintă rezultatele obținute după metoda Asmus.

În aceste condiții s-a determinat numai raportul de combinare de 1 CuCl_2 : 1 (m-AB), ceea ce nu s-a putut obține prin sinteză. La concentrații mai mici, $6,66 \cdot 10^{-3}$ (a), $5,71 \cdot 10^{-3}$ (b) și $5 \cdot 10^{-3}$ (c) M, prin metoda amestecurilor continue de soluții echimolare s-a determinat un raport de combinare de 1 CuCl_2 : 2(m-AB) (d) (fig. 5), așa cum s-a obținut și prin sinteză ($\lambda = 360$ nm; d = 2 cm).

Pentru sistemul III, cu soluții izomolare ale componenților de concentrațiile $2 \cdot 10^{-3}$ (a) și $1,33 \cdot 10^{-3}$ (b) M, (fig. 6), la $\lambda = 413$ nm și d = 2 cm rezultă un raport de combinare de 1 Cu : 1 (p-AB), ca și după metoda Asmus (fig. 3, curbele Δ - Δ - Δ - Δ) cînd s-a lucrat cu soluții $1 \cdot 10^{-2}$ M CuCl_2 și $5 \cdot 10^{-2}$ M p-AB.

Dacă se lucrează cu soluții mai diluate, de ordinul de mărime 10^{-3} M, se pare că raportul de combinare variază de la 1:1 spre 1:3. Prin sinteză s-a obținut numai complexul $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{p-AB})]$, oricum s-ar fi variat concentrațiile componenților în condițiile de lucru date.

Pentru determinarea constantelor de instabilitate s-au efectuat noi determinări cu amestecuri nechimoleculare. Astfel:

În figura 7 sînt înscrise abaterile de la aditivitate ale curbelor obținute prin măsurarea extincțiilor amestecurilor nechimolare pentru sistemul I studiat. Concentrația clorurii de cupru s-a menținut la 2,5.

$10^{-2}M$, iar concentrația orto-amino-benzamidei a variat: $2 \cdot 10^{-2}M$ (a), $1,42 \cdot 10^{-2}M$ (b) și $1 \cdot 10^{-2}M$ (c). Măsurătorile s-au făcut la $\lambda = 413 \text{ nm}$ (filtrul 2) și cuva $d = 2 \text{ cm}$.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a considerat raportul de combinare $1 \text{ CuCl}_2 : 1(o-AB)$ și s-a folosit formula de calcul [3]:

$$K = \frac{C[(p+1)x - 1]^2}{(1-2x)(p-1)}$$

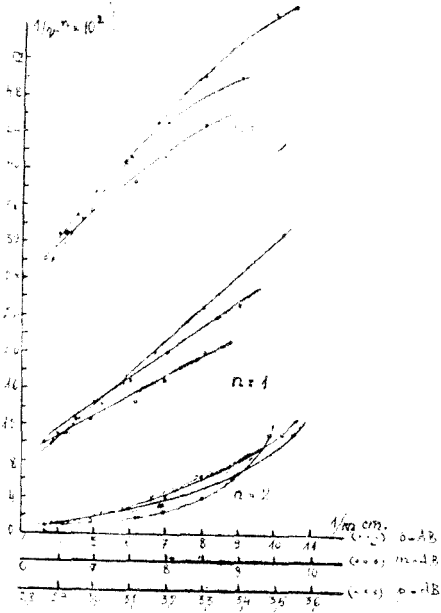


Fig. 2. Curbele de extincție ale sistemului I pentru soluții izomolare.

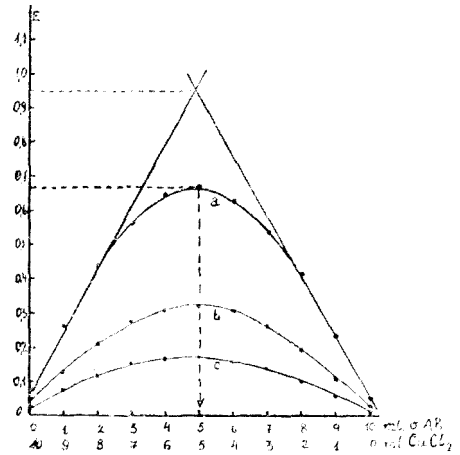


Fig. 3. Stabilirea compoziției complexelor prin metoda Asmus.

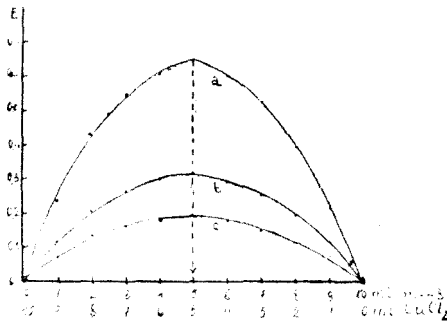


Fig. 4. Abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului II pentru soluții izomolare.

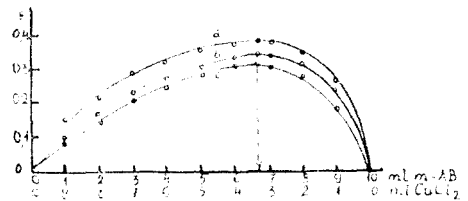


Fig. 5. Abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului II pentru soluții izomolare.

unde C este concentrația molară a generatorului de complex; p este raportul dintre concentrațiile molare ale ligandului și generatorului de complex, iar x este compoziția maximă a amestecului, corespunzătoare valorii maxime a extincției.

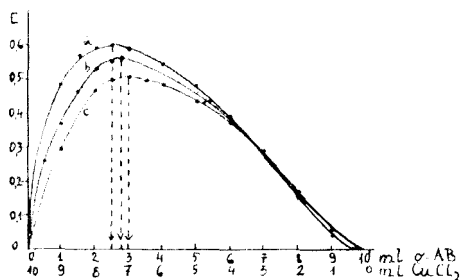


Fig. 6. Abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului III pentru soluții izomolare.

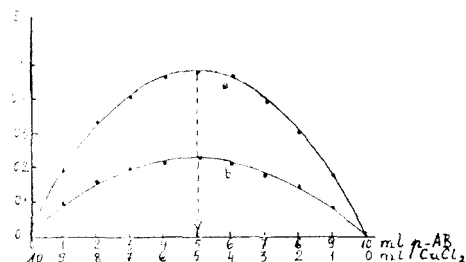


Fig. 7. Abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului I pentru soluții neechimoleculare.

Tabulă 1 cuprinde constanta de instabilitate pentru sistemul I, calculată după formula de mai sus.

Tabulă 1

Concentrația soluției de CuCl_2 C_1	Concentrația soluției de o-AB C_2	$p = \frac{C_2}{C_1}$	x	K
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8	0,25	$1,11 \cdot 10^{-3}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	5,68	0,28	$0,92 \cdot 10^{-3}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4	0,30	$0,52 \cdot 10^{-3}$
			Media	$K = 0,85 \cdot 10^{-3}$

Tot pentru sistemul I, în figura 8 s-a trasat curba corespunzătoare obținută prin metoda scriilor de soluții cu concentrații variabile ale ligandului, fiind constantă concentrația generatorului de complex. Curbura de la începutul curbei indică prezenta unui echilibru în sistemul studiat. Concentrația soluției de o-AB a fost de $2,85 \cdot 10^{-2}$ M iar a soluției de CuCl_2 $3,33 \cdot 10^{-3}$ M. Constanta de instabilitate s-a calculat după formula (4):

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2 / p - 1}{(C_2 - pC_1)}$$

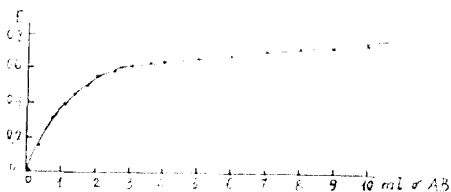


Fig. 8. Curba de extincție a sistemului I pentru soluții cu concentrații variabile ale ligandului.

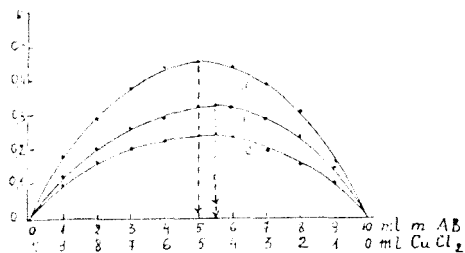


Fig. 9. Abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție ale sistemului II pentru soluții neechimoleculare.

în care C_1 și C_2 sînt concentrațiile ligandului în cele două puncte alese pe curbă; D_1 și D_2 sînt densitățile optice corespunzătoare, iar $p = \frac{D_2}{D_1}$. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelul 2.

Tabel 2

C_1	C_2	D_2	D_1	$p = \frac{D_2}{D_1}$	K	K media
$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,75	0,165	4,54	$0,81 \cdot 10^{-3}$	0,76 $\cdot 10^{-3}$
$4,97 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,75	0,31	2,40	$0,76 \cdot 10^{-3}$	
$7,10 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,75	0,39	1,92	$0,72 \cdot 10^{-3}$	

Considerînd curbă a din figura 2 și trasiul tangentele la această curbă, corespunzătoare sistemului I, la concentrația de $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M, s-a calculat constanta de instabilitate după formulele:

$$x = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \text{ și } K = \frac{x^2 \cdot C}{1 - x}$$

unde x este gradul de disociație, D_0 densitatea optică, grafic corespunzînd intersecției tangentele, D_1 densitatea optică obținută experimental, corespunzînd maximului curbei a, iar C concentrația cu care s-a lucrat. Avînd date $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $D_0 = 0,95$ și $D_1 = 0,67$, se obține prin calcul $K = 0,59 \cdot 10^{-3}$, valoare ce concordă cu valorile din tabelele 1 și 2.

În figura 9 se reprezintă abaterile de la aditivitate ale curbelor de extincție pentru amestecurile nechimoleculare ale sistemului II, la raportul de combinare 1 CuCl_2 : 2(m-AB), folosind concentrațiile $5 \cdot 10^{-3}$, $3,33 \cdot 10^{-3}$ și $2 \cdot 10^{-3}$ M pentru CuCl_2 , și $4 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ și $2 \cdot 10^{-2}$ M pentru m-AB (respectiv curbele a, b, c).

Pentru calcularea constantei de instabilitate s-a folosit formula [2]:

$$K = \frac{C_1^2 p (p+2)x - 2 \cdot 3}{(2-3x)(p-1)^2}$$

Datele respective sînt înscrise în tabelul 3.

Tabel 3

Concentrația soluției de CuCl_2 C_1	Concentrația soluției de m-AB C^2	$p = \frac{C_2}{C^1}$	x	K	K media
$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	8	0,5	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$
$3,33 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	6	0,55	$1,05 \cdot 10^{-4}$	
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10	0,55	$1,37 \cdot 10^{-4}$	

Pentru sistemul III (CuCl_2 -p-AB) nu s-a putut calcula constanta de instabilitate deoarece rezultatele experimentale nu au fost clare și neechivoce.

După determinările fotocolorimetrice rezultă că, în soluțiile metanolice ale celor trei sisteme studiate se formează complecși cu stabilitate redusă, cu raport de combinare 1Me : 1Bază sau se formează mai multe combinații complexe ducînd la un echilibru.

Constanta de instabilitate s-a putut determina bine, în special pentru complexul $[\text{CuCl}_2 \cdot (\text{o-AB})]$ prin mai multe metode. Valorile constantelor de instabilitate sînt întrunite comparativ în tabelul 4:

Tabel 4

Substanța	K prin metoda P. Job	K prin metoda Babko	K prin metoda Asmus
$\text{CuCl}_2 \cdot (\text{o-AB})$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$0,87 \cdot 10^{-3}$
$\text{CuCl}_2 \cdot (\text{m-AB})$	—	—	$1,66 \cdot 10^{-4}$
$\text{CuCl}_2 \cdot (\text{p-AB})$	—	—	$0,85 \cdot 10^{-2}$
$\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{m-AB})$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	—	—

Dacă se iau în considerare numai valorile obținute după metoda Asmus [5], rezultă că cel mai puțin stabil este complexul cu p-AB, iar relativ cel mai stabil ar fi complexul cu m-AB.

(Intrat în redacție la 8 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macarovici și C. Toma, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **5** (2), 109 (1960).
2. C. Gh. Macarovici și R. Micu-Semeniuc, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **12** (1) (1967).
3. P. Job, Ann. Chim., **10**, 113 (1928).
4. A. K. Babko, Fiziko-himiceski analiz kompleksnih soedinenii v rastvorah (opticeski metod) Izdatelstvo Akademii Nauk Ukrainsoi SSR, Kiev, 1955 p. 137.
5. E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls și W. Richly, Z. Analyt. Chem. **178**, 104 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОНАМИДОВ, БЕНЗАМИДОВ И БЕНЗГИДРАЗИДОВ (XXII)
 Фотоколориметрическое исследование комплексов CuCl_2 с о-, м- и п-аминобензамидом
 (Резюме)

Авторы изучили фотоколориметрические системы: I. CuCl_2 —о-АБ-метанол; II. CuCl_2 —м-АБ-метанол и III. CuCl_2 —п-АБ-метанол, используя методы непрерывных изменений (П. Жоб) [3], метод серий с переменными концентрациями лиганда [4] метод Асмуса [5]. (АБ = аминобензамид.)

В метаноловых растворах этих трёх изучаемых систем образуются комплексы с отношением соединения $1 \text{ CuCl}_2 : 1$ основание, имеющие ограниченную устойчивость, или образуются несколько комплексных соединений, находящихся в равновесии.

Константы неустойчивости (таблица 4) показывают, что устойчивость комплексов CuCl_2 с тремя лигандами, изменяется в следующем порядке: $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{п-АБ}] < [\text{CuCl}_2 \cdot \text{о-АБ}] < [\text{CuCl}_2 \cdot \text{м-АБ}]$. Эти комплексы соответствуют комплексам, полученным синтезом (1, 2).

ETUDES SUR LES SULFONAMIDES, BENZAMIDES ET BENZHYDRAZIDES (XXII)

*L'étude photocolorimétrique des complexes CuCl_2 avec *o*-, *m*- et *p*-aminobenzamide*

(R é s u m é)

On a étudié par photocolorimétrie les systèmes: I. CuCl_2 -*o*-AB-méthanol; II. CuCl_2 -*m*-AB-méthanol; et III. *p*-AB-méthanol, en utilisant les méthodes des variations continues (P. Job) [3], la méthode des séries à concentrations variables du liant [4] et la méthode A s m u s [5] (AB = l'aminobenzamide).

Dans les solutions méthanoliques des trois systèmes étudiés il se forme des complexes à rapport de combinaison 1 CuCl_2 : 1 base, à stabilité réduite, ou bien il se forme plusieurs combinaisons complexes se trouvant en équilibre.

Les constantes d'instabilité (tabl. I) montrent que la stabilité des complexes résultant de CuCl_2 et des trois liants varie dans l'ordre: $[\text{CuCl}_2 \cdot \textit{p}\text{-AB}] > [\text{CuCl}_2 \cdot \textit{o}\text{-AB}] > [\text{CuCl}_2 \cdot \textit{m}\text{-AB}]$. Ces complexes correspondent aux complexes obtenus par synthèse [1, 2].

Spectrul în infraroșu al 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazolului (III) prezintă în regiunea 3400-3100 cm^{-1} o absorbție intensă la 3380 cm^{-1} , pe care o atribuim vibrației de valență a grupării NH. Benzile mai largi de la 3180 cm^{-1} și 3150 cm^{-1} pot fi datorite aceluiași mod de vibrație în condițiile existenței concomitente a formelor asociate în stare solidă. (Asociație intermoleculară prin punți de hidrogen de tipul N-H...N). [4, 5].

În derivații V și VI aceste benzi dispar. De asemenea nu mai întâlnim nici benzile de la 1570 cm^{-1} și 670 cm^{-1} , pe care le-am atribuit vibrațiilor de deformare în plan δ_{NH} [5] și respectiv în afara planului γ_{NH} ale compusului III.

Benzile intense de la 1633 cm^{-1} prezente în spectrul formilderivatului V și de la 1635 cm^{-1} în cel al acetilderivatului VI, le-am considerat a fi datorate vibrației de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (bandă „amidă I’), care la amidele terțiare apare în intervalul 1630-1670 cm^{-1} [4]. Situarea acestor benzi spre limitele inferioare ale domeniului poate fi interpretată prin contribuția sporită a formei dipolare, în care caracterul de dublă legătură al grupeii C=O este diminuat.

Partea experimentală.*

5H, 11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazol (III). a) Un amestec omogen format din 3 g o-fenilendiamină (I) și 6 g alcool o-nitrobenzilic (II) se încălzește la 170-180°, în tub închis, timp de 12 ore. Produsul de reacție se dizolvă în alcool la cald, se filtrează pentru a-l separa de rezidul negru insolubil și se precipită cu apă. Randament brut cea. 3 g. După mai multe recristalizări din benzen se obține substanța III sub formă de cristale sidfii, de culoare alb-cenușie, cu p.t. 210-212°.

b) de la N-o-nitrobenzil-o-fenilendiamină (IV) în aceleași condiții de reacție și purificare.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (209,1) Calculat C, 74,60 H, 5,30 N, 20,09 găsit C, 73,97 H, 5,16 N, 20,16

Greutatea moleculară 211 (metoda Rast, în camfor).

Picrat

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$ (438,2) Calculat N, 19,18 găsit N, 19,33

Formilderivatul 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazolului (V). 0,5 g 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazol (III) se fierb timp de o oră în 5 ml acid formic 90%. Se concentrează până aproape de sec, se neutralizează, se precipită cu apă. Prin recristalizare din metanol depune formilderivatul V sub formă de cristale aciculare albe cu p.t. 239-241°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (237,1) Calculat N, 17,72 Găsit N, 18,15

Greutatea moleculară 240 (metoda Rast, în camfor).

Acetilderivatul 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazolului (VI). 0,5 g 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazol (III) se fierb timp de o oră în 5 ml anhidridă acetică. Se concentrează, se neutralizează și se precipită cu apă. Prin recristalizare din etanol depun cristale aciculare albe cu p.t. 176-177°.

Același acetil derivat VI se poate obține prin tratarea substanței III în soluție piridinică la rece cu clorură de acetil.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (251,1) Calculat N, 16,73 Găsit N, 17,18

Greutatea moleculară 238 (metoda Rast, în camfor).

Hidroliza formil-derivatului V și a acetil-derivatului VI la 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazol (III). 0,5 g Acil-derivat V, respectiv VI, se fierb într-o soluție 2 N de NaOH etanolic timp de 4 ore. Prin concentrare depune substanța III brută, care se purifică în modul arătat.

Hidroliza a fost efectuată și în soluție 2 N de acid clorhidric alcoolic.

(Intrat în soluție la 11 martie 1967)

*Analizele elementare au fost efectuate în laboratoarele Universității „Babeș-Bolyai” și ale Institutului de chimie Cluj al Academiei Republicii Socialiste România. Analizele spectrale au fost efectuate în laboratoarele Institutului de chimie al Academiei cu un spectrofotometru UR 10 cu dublu fascicul și înregistrare automată, în pastile de KBr (conc. 1 mg substanță/300 mg KBr).

BIBLIOGRAFIE

1. G. E. Crippa și P. Castelli, Chem. Zentr., **1**, 201 (1928).
2. I. Ganea și R. Paranu, Funct. Univ. Babeş Polyad Chem., **11** (2), 89 (1966).
3. Masao Wakai și Kenzo Konishi, Chem. Abstr., **61**, 3096b (1954).
4. C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, A. P. New-York - London, 1963, pag. 249, 261.
5. D. G. O. Sullivan, J. Chem. Soc. **1960**, 3653.

ОТНОСИТЕЛЬНО ДЕЙСТВИЯ О-НИТРОБЕНЗИЛОВОГО СПИРТА НА О-ФЕНИЛЕНДИАМИН
(Резюме)

Действием о-нитробензилowego спирта (II) на о-фенилендиамин (I) в закрытой трубке, при 170 -- 180°, получается 5H,11H-бензотриазоло-(2,1-a)-индазол (III). Вещество III получается и из N-о-нитробензил-о-фенилендиамина (IV) в тех же условиях.

Структура, приписываемая веществу III была подтверждена образованием моноократа, моноформилпроизводного (V), моноацетилпроизводного (VI), а также спектральными анализами в ИК области.

ON THE ACTION OF o-NITROBENZYLIC ALCOHOL UPON
o-PHENYLENE-DIAMINE

(Summary)

By the action of o-nitrobenzylic alcohol (II) upon o-phenylene-diamine (I), in a closed tube at 170 -- 180° the 5H,11H-benzotriazolo-(2,1-a)-indazole (III) has been obtained. The substance III is also obtained from N-o-nitrobenzyl-o-phenylene-diamine (IV) in the same conditions.

The structure attributed to substance III was proved by the formation of: monopierate, monoformyl-derivative (V), monoacetyl-derivative (VI), as well as through IR spectrum analysis.

NOI DERIVAȚI PEPTIDICI (V)¹
Formarea legăturilor peptidice cu acizi
tiazolidin-4-carboxilici

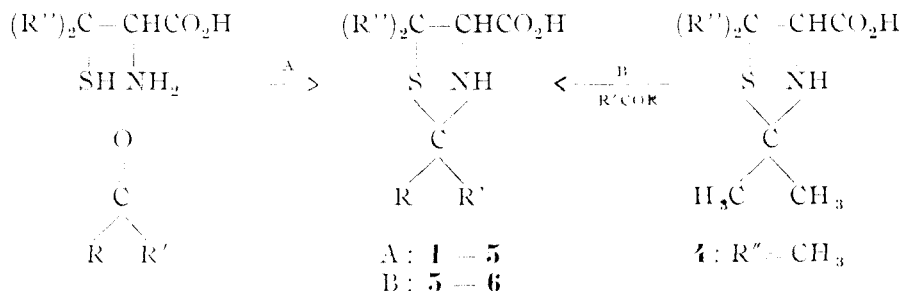
de

EUGEN VARGHA, MARGARETA HERMAN, ANTON BALOG și IOSIF HORÁK

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

Începînd din anul 1952 [1], acizii tiazolidin-4-carboxili sînt folosiți ca intermediari în sinteza peptidelor β -mercapto- α -aminoacizilor. Transformarea aminoacizilor de tipul cisteinei în acizi tiazolidinici servește drept metodă de protejare a grupării sulfhidril și permite formarea legăturilor peptidice prin grupa carboxil, cît și prin grupa amino. După formarea legăturilor peptidice, ciclul tiazolidinic se desface fie printr-o hidroliză acidă blîndă [4], fie prin intermediul unui complex format cu metale grele [3]. Pînă în prezent au apărut relativ puține comunicări consacrate acestei metode de sinteză a peptidelor L-cisteinei [1, 2, 4] sau a D-penicilaminei [3] și s-au folosit doar tiazolidinele **2** și **4** (tabel 1).

Noi am extins cercetările și asupra altor acizi tiazolidin-4-carboxilici (substanțele **1**, **3** și **5** din tabelul 1). Transformarea β -mercapto- α -aminoacizilor în tiazolidine se poate realiza ușor și cu randamente bune, iar produșii de reacție sînt ușor cristalizabili și relativ stabili. Acizii tiazolidinici **1-3** au fost preparați după metodele date în literatură, bazate pe reacția de condensare a clorhidratului cisteinei cu combinații carbonilice, în prezența acetatului de potasiu [8-9] sau în absența acestuia [2, 4-7] (metoda A). Pentru obținerea acizilor tiazolidinici de tipul **5** și **6** s-a făcut uz de metoda B, bazată pe instabilitatea relativă a acizilor 2,2-dimetil-tiazolidin-4-carboxilici din care acetona este eliminată de aldehide în prezență de piridină, printr-o reacție de echilibru [5, p. 938].



¹ Nota IV: E. Vargha, I. Baláz s, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. 11, fasc. 1, 85 (1966).

Tiazolidina **4** folosită ca substanță de plecare la metoda B a fost preparată din clorhidratul D-penicilaminei, obținută la rîndul ei prin hidroliza penicilinei G. Transformarea în derivatul tiazolidinic **4** a penicilaminei nu necesită izolarea prealabilă a acesteia din hidrolizat.

Tabel 1

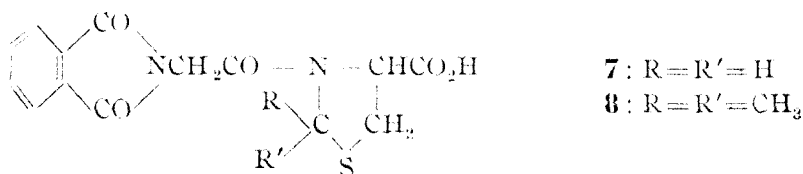
Acizi tiazolidin-4-carboxilici folosiți ca intermediari

Nr. subst.	R	R'	R''	Obținut			Literatura
				Metoda	Rand. %	P.t. °C	
1	H	H	H	A	87	182–184 (desc.)**	2, 6, 9
2	H	C ₆ H ₅	H	A	75	158–160	8, 9
3	CH ₃	CH ₃	H	A	95	164–165 (desc.)**	2, 4, 7,
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	A	57*	196–198 (desc.)**	3, 5(p.26)
5	H	C ₆ H ₅	CH ₃	A	77	150–151	—
6	H	CH(CN)–C ₆ H ₅	CH ₃	B	75	147–149	5(p.938)
				B	85	163–164	—

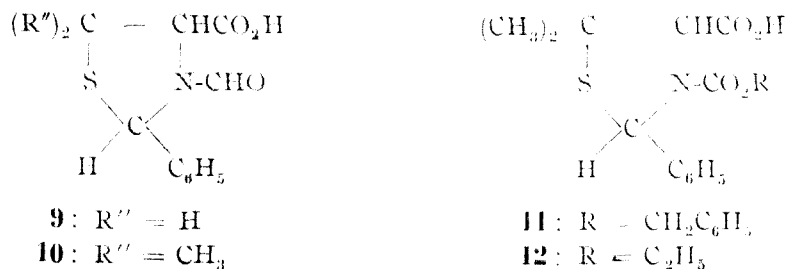
* Raportat la penicilină G (vezi partea experimentală).

** P.t. al clorhidratului.

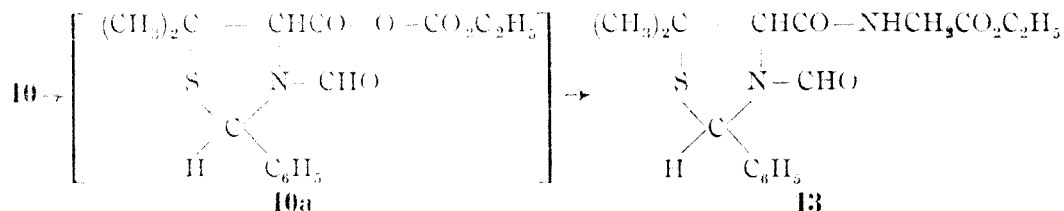
Acizii tiazolidin-4-carboxilici pot forma direct legături peptidice prin gruparea NH liberă. Aplicînd metoda F. E. King și colaboratorii [2, 3], în urma reacției clorurii de ftalilglicină cu clorhidrații **1** și **3** s-au obținut acizii 3-ftalilglicil-tiazolidin-4-carboxilici **7** și **8**.



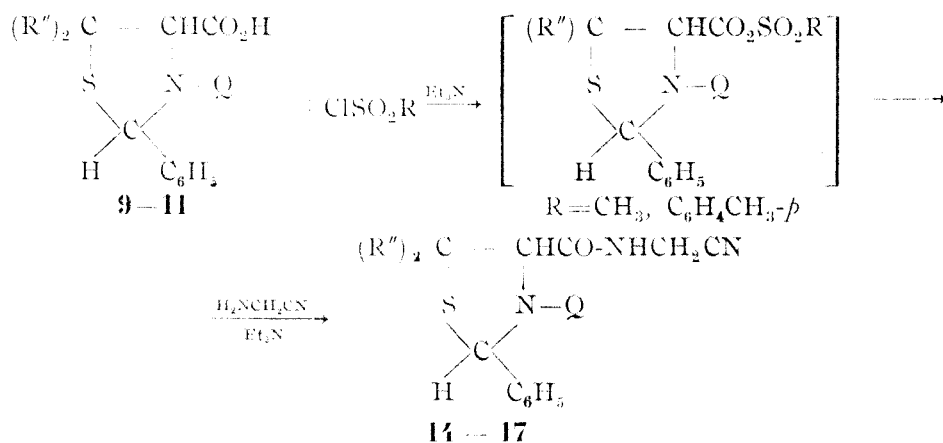
La formarea legăturilor peptidice prin carboxilul tiazolidinic se folosesc 3-acilderivații de tipul **9** – **12**. Formilderivații **9** – **10** au fost preparați din acizii **2** respectiv **5** cu randamente bune, printr-o reacție de formilare [5, p. 960]. Cu ajutorul cloroformiatului de benzil, respectiv de etil, tiazolidina **5** s-a transformat în derivații N-protejați **11** și **12**.



Pentru activarea grupării carboxil s-a recurs la metoda anhidridelor mixte 10. Prin reacția glicinatului de etil cu anhidrida mixtă 10a s-a obținut dipeptid-derivatul 13 cu un randament de 73%.



În alte cazuri această metodă nu a dus la rezultatele scontate. În urma studiului reactivității altor anhidride mixte, s-a găsit că se poate aplica cu succes, în seria acizilor tiazolidin-carboxilici, metoda acilalchil-, respectiv acilaril-sulfonaților 11. Drept component aminic în acest caz s-a folosit α -aminoacetonitrilul². Conform acestei metode sărurile de trietilamoniu ale acizilor tiazolidinici 9-11, sub acțiunea clorurii acidului metansulfonic sau a clorurii acidului p-toluensulfonic, se transformă în anhidridele mixte corespunzătoare. Acestea din urmă, fără să fie izolate reacționează cu α -aminoacetonitrilul în prezență de trietilamină, dând cu randament de peste 65% derivații dipeptidonitrilici 14-17 (tabelul 2).



Acidul 2-(α -cianobenzil)-5,5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (6), nedescris pînă în prezent în literatură, prezintă posibilitatea de închidere a ciclului β -lactamic și va forma obiectul unui studiu în viitorul apropiat.

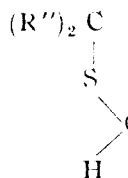
Partea experimentală³.

1. Prepararea acizilor tiazolidin-4-carboxilici.

1. Metodă A. Tiazolidinele 1-2 s-au preparat conform datelor din literatură, indicate în tabelul 1. În cazul 3-5 cantitatea de acetonă folosită de autorii citați [4] poate fi redusă, fără scăderea randamentului, pînă la raportul 1:20 clorhidrat de aminoacid-acetonă, timpul de refluxare reducîndu-se de la 6 ore la 30 minute.

² α -aminonitrilii au format obiectul unui studiu mai detaliat pentru unii dintre autorii prezentei lucrări, cu privire la sinteza N-italil-dipeptidonitrililor [12].

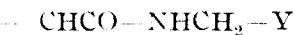
³ Punctele de topire sînt necorectate.



Nr. subst.	R	Q	Y	Metoda	Randament %
13	CH ₃	CHO	CO ₂ Et	IV/1	73
14	H	CHO	CN	IV/2	75
15	CH ₃	CHO	CN	IV/2	75
16	CH ₃	CHO	CN	IV/2	80
17	CH ₃	CO OEt	CN	IV.3	65

Precurtări folosite în acest tabel : Cbo = CO = OCH₂C₆H₅, Et = C₂H₅, PE

Tabel 2



P.t. °C (Recrist. din)	Formula brută (G. M.)	(A n a l i z a)			
			C	H	N
127 - 128 (H ₂ O)	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (350,4)	Calc. Găs.	58,26 57,92	6,32 6,64	7,98 7,68
165 - 168 (EtOH/PE)	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (275,3)	Calc. Găs.	56,74 57,17	4,76 4,99	15,26 14,71
173 - 175 (EtOH/PE)	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₂ S (303,4)	Calc. Găs.	59,38 59,58	5,65 5,92	13,85 13,51
152 - 153 (EtOH/PE)	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂ S (409,5)	Calc. Găs.	64,52 64,74	5,66 6,08	10,26 10,05
149 - 152 (EtOH/H ₂ O)	C ₁₇ H ₂₁ N ₄ O ₂ S · H ₂ O (347,4)	Calc. Găs.	-- --	-- --	11,50 11,60

cter de petrol.

Clorhidratul acidului D-2-2,5-5-tetrametiltiazolidin-4-carboxilic (4) [5, p.26]. La o soluție de 150 g (0,4 moli) sare de potasiu a penicilinei G (Fabrica de antibiotice Iași) în 600 ml apă, se adaugă treptat prin agitare continuă 300 ml hidroxid de sodiu 2 n. În caz de nevoie se filtrează și apei se încălzește 45 de minute pe baie de apă la 100°. La soluție se adaugă cea 150 ml acid sulfuric 2 n, aducând pH-ul la 3-3,5, se decolorează cu cărbune activ și se filtrează. Se adaugă filtratul prin picurare sub agitare puternică, la o soluție de 300 g HgCl₂ în 6200 ml apă. După sedimentare, complexul mercuric al D-penicilaminei se filtrează, se spală de mai multe ori cu apă și la sfârșit cu acetona. Se prepară o emulsie apoasă din complexul mercuric și se barbotează cu un curent puternic de hidrogen sulfurat până la descompunerea completă a complexului. După filtrare se concentrează soluția apoasă în vid până la sec, iar reziduul se reîluxează cu 450 ml acetona timp de 30 minute. După o ședere de 24 ore se obțin 52-55 g clorhidrat de tiazolidină 4. (Randament ~ 57% raportat la penicilină.)

P.t. 196-198°, în literatură 198° [5, p.26], 199° [3].

2. Metoda B. *Acidul D-2-fenil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (5)*. La o soluție de 10 g (43 mmoli) clorhidrat 4 în 35 ml etanol absolut, se adaugă 5,4 ml (53 mmoli) benzaldehidă. Pentru obținerea unei soluții omogene se încălzește până la 70°, se decolorează cu cărbune activ și după două ore de ședere i se adaugă 4 ml piridină. Se păstrează amestecul de reacție câteva ore la temperatura camerei și apoi se diluează cu un volum egal de apă. La răcire (0°) se depun 7,5 g (75%) 5, cu p.t. 147-149°. După recristalizare din etanol 50%, p.t. 151,5-153°, $[\alpha]_D^{20} = +73^\circ$ (c = 1% în etanol). În literatură p.t. 152-153°, $[\alpha]_D = +73,6^\circ$ (C = 2% în etanol) [5, p.946].

Acidul D-2- α -cianobenzil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (6). La o soluție de 1,32 g (5,6 mmoli) clorhidrat 4 în 25 ml etanol 50% se adaugă 0,72 g (7 mmoli) acetat de potasiu și 1,1 g (7,5 mmoli) α -formilbenzilcianidă [13]. După 24 ore repaus la 0°, se obțin 1,36 g 6 (88%), p.t. 163-164° (din acetoneitril).

C₁₄H₁₆N₂O₂S (276,4) Calculat C 60,84 H 5,8 N 10,13 Găsit C 61,26 H 6,04 N 10,11.

II. Protejarea grupării NH din poziția 3.

Acidul L-2-fenil-3-formiltiazolidin-4-carboxilic (9). Se agită la 20°C, 6,3 g (0,03 moli) acid L-2-feniltiazolidin-4-carboxilic (2) cu 35 ml acid formic 98% și 2,6 g carbonat de potasiu anhidru și i se adaugă în picături 15 g anhidridă acetică în timp de o oră. După 24 ore de ședere, se tratează amestecul de reacție cu 15 ml apă, se filtrează și se evaporază la presiune redusă, până la sec. Se recristalizează reziduul din benzen-benzină de extracție, sau din apă. Randament 6,3 g 9 (90%), p.t. 175-178°.

C₁₁H₁₁NO₃S (237,2) Calculat N 5,91 Găsit N 6,08.

Acidul D-2-fenil-3-formil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (10). S-a preparat ca mai sus din 0,03 moli acid D-2-fenil-5-5-dimetiltiazolidinic (5) cu un randament de 80-90%. P.t. 212-214 (din benzen-eter de petrol). $[\alpha]_D^{21} = -96,3^\circ$ (c = 1% în etanol).

C₁₃H₁₅NO₃S (265,3) Calculat N 5,23 Găsit N 4,90.

Acidul D-2-fenil-3-etoxicarbonil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (12). La o soluție de 9,45 g (0,03 moli) acid 5 în 400 ml hidroxid de sodiu 0,1 n, răcită la 0°, se adaugă sub agitare concomitent 4,34 g (0,04 moli) cloroforniat de etil și hidroxid de sodiu n, menținând pH-ul peste 9. După o ședere de 30 minute la 0° și 30 minute la temperatura camerei, soluția se extrage cu eter. Se filtrează stratul apos, se răcește la 0° și se precipită produsul de reacție prin acidulare cu acid clorhidric 2 n până la pH 2. Randament 8 g (65%); p.t. 149-152° (din metanol-apă).

C₁₅H₁₈NO₃S (309,4) Calculat C 58,23 H 6,19 N 4,53 Găsit C 58,13 H 6,41 N 4,27.

Acidul D-2-fenil-3-benziloxicarbonil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (11). S-a obținut ca și produsul 12 din 0,01 moli acid D-2-fenil-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (5) și 1,7 g cloroforniat de benzil. Randament pentru produsul brut 2,5 g (68%); după recristalizarea din benzen sau metanol-apă se obține un randament de 37%. P.t. 150-155°; $[\alpha]_D^{20} = -67^\circ$ (c = 1% în etanol).

C₂₀H₂₁NO₄S (371,4) Calculat N 3,77 Găsit N 3,54.

III. Formarea legăturii peptidice prin gruparea NH tiazolidinic.

Acidul L-3-ftalilglicil-tiazolidin-4-carboxilic (7). Se adaugă în picături o soluție de 2,2 g (0,01 moli) clorură de ftalilglicină în 15 ml cloroforn uscat, la o soluție formată din 1,7 g (0,01 moli) clorhidrat de acid L-tiazolidin-4-carboxilic (1) și 1,4 ml trietilamină în 50 ml cloroforn uscat. După 24 ore de ședere, se evaporă solventul la presiune scăzută, iar reziduul translucid se extrage cu o soluție saturată de bicarbonat de sodiu. Prin acidularea soluției cu acid clorhidric 4 n, precipită derivatul dipeptidic 7. După recristalizare din etanol-eter de petrol se obțin 1,5 g (46%). p.t. 218-219°.

C₁₄H₁₂N₂O₅S (320,3) Calculat C 52,50 H 3,78 N 8,70
Găsit C 52,48 H 3,56 N 8,45

Acidul L-3-ftalilglicil-2,2-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (**10**). S-a obținut conform sintezei precedente cu un randament de 47%. P.t. 200-202°. În literatură 202-203° [2, p.894].

IV. *Formarea legăturii peptidice prin carboxilul tiazolidinic.*

1. *Metoda acilalchilcarbonaților.* *D-2-fenil-3-formil-4-N-(7-doxicarbonilmetil)-carbamoil-5-5-dimetiltiazolidină* (**13**). Se tratează la -8° cu 0,85 ml (8 mmoli) cloroformat de etil o soluție formată din 2,1 g (8 mmoli) acid D-2-fenil-3-formil-5-5-dimetil-tiazolidin-4-carboxilic (**10**) și 1,12 ml trietilamină în 16 ml diclorometan. Se agită amestecul de reacție la această temperatură 15 minute. Se adaugă la 5° , în porțiuni, o soluție filtrată de 1,12 g clorhidrat de etilglicinat și 1,12 ml trietilamină în 64 ml diclorometan. Se păstrează amestecul de reacție 15 minute în jur de 0° și apoi câteva ore la temperatura camerei. După diluare cu 160 ml diclorometan se spală soluția pe rând cu soluție de acid clorhidric 5%, bicarbonat de sodiu 5% și apă. Se concentrează soluția diclorometanică la presiune redusă. Reziduuil uleios cristalizează prin frecare cu eter, 1,5 g (73,5%). După recristalizare din apă, cristale aciculare, p.t. 127-128°. n_D^{19} 1,34,9 ($c = 1\%$ în etanol). (Datele analitice sînt trecute în tabelul 2.)

2. *Metoda acilalchilsulfonaților.* Se adaugă 0,7 ml clorură de acid metansulfonic la un amestec răcit la -8° și format din 12 mmoli acid tiazolidin-4-carboxilic **9-11** și 1,4 ml trietilamină în 20 ml acetonă uscată. Se menține amestecul 10 minute la această temperatură, apoi i se adaugă o soluție de aminoacetonitril răcită și obținută din 1 g (12 mmoli) clorhidrat de aminoacetonitril în 30 ml clorură de metilen și 2,8 ml trietilamină. Se menține amestecul de reacție 20 de minute la temperatura de -8° și 2 ore la temperatura camerei. Se evaporă clorura de metilen la presiune redusă. Se adaugă 15 ml apă și 5 ml bicarbonat de sodiu 5%, repetind evaporarea. Se obține un produs uleios, care după 2 ore se solidifică. Se extrage produsul de reacție cu etanol și se precipită cu eter de petrol. Randament 75-80%. Constantele fizice și datele analitice sînt trecute în tabelul 2 (substanțele **14-16**).

3. *Metoda acilarsulfonaților.* *D-2-fenil-3-carboxi-4-N-(cianometil)-carbamoil-5-5-dimetiltiazolidină* (**17**). La o soluție formată din 1 g (~ 3 mmoli) acid D-2-fenil-3-carboxi-5-5-dimetiltiazolidin-4-carboxilic (**12**), 0,3 g (3 mmoli) trietilamină în 5 ml diclorometan, se adaugă la rece (0°) 0,6 g (3 mmoli) clorură de acid p-toluensulfonic. După 30 minute i se adaugă la această temperatură o soluție formată din 0,3 g (~ 3 mmoli) clorhidrat de aminoacetonitril, 1 ml trietilamină în 5 ml diclorometan. Se păstrează amestecul de reacție 40 de minute la 0° și apoi 2-3 ore la temperatura camerei. Se spală soluția cu acid clorhidric 5%, bicarbonat de sodiu 5% și în sfîrșit cu apă. Se concentrează sub presiune redusă, reziduuil se macerează cu apă, 0,63 g (65%), p.t. 139-141° (din tetraclorură de carbon-eter de petrol, sau din etanol-apă). (Tabelul 2).

(Intrat în redacție la 13 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. J. C. Sheehan, și W. A. Armstrong, 122nd Meeting Amer. Chem. Soc., 1952 Abs. no. 23, p. 15 M.
2. F. E. King, J. W. Clark-Lewis, R. Wade, J. Chem. Soc., **1957**, 880, 886.
3. F. E. King, J. W. Clark-Lewis, G. R. Smith, R. Wade, J. Chem. Soc., **1959**, 2264
4. J. C. Sheehan, D.-D. H. Yang, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1158 (1958).
5. H. T. Clarke, J. R. Johnson, R. Robinson, editori, *The Chemistry of Penicillin*, Princeton Univ. Press, Princeton, N. J. 1949, p. 360.
6. S. Ratner, H. T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 200 (1937).
7. F. Michael, H. Emde, Ber. dtsh. chem. Ges., **72B**, 1724 (1939).
8. M. P. Schubert, J. Biol. Chem., **114**, 341 (1936).
9. R. Riemenschneider, G. A. Hoyer, Z. Naturforsch., **17B**, 765 (1962).
10. T. Wieland, H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem., **572**, 190 (1951); R. A. Boissonas, Helv. Chim. Acta, **34**, 874 (1951); J. R. Vaughan jr., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3547 (1951).
11. N. F. Albertson, *Organic Reactions*, vol. 12, John Wiley and Sons, Inc. New-York, London, 1962, p. 260.
12. A. Balog, J. Vargha, I. Balázs, Stud. Univ. Babeș et Bolyai, Chem. **3** (2), 175 (1958); E. Vargha și colab., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **5** (2), 141 (1960).
13. J. F. M. Wajon, J. F. Arcus, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **76**, 65 (1957).

НОВЫЕ ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (V)

Образование пептидных связей с тиазолидин-4-карбоксильными кислотами

(Резюме)

Авторы вносят некоторые улучшения в синтез тиазолидин-4-карбоксильных кислот **1—5**, использованных в качестве промежуточных продуктов в синтезе пептидов L-цистеина или D-пенициллина.

1. Прямым ацилированием тиазолидин-4-карбоксильных кислот **1** и **3** хлорангидридом фталил-глицина получены 3-фталил-глицил-тиазолидин-4-карбоксильные кислоты **7** и **8**.

2. При образовании пептидных связей тиазолидиновым карбоксиллом группа NH в положении 3 тиазолидинового ядра была предохранена формилированием (производные **9** и **10**), этоксикарбонилрованием (производное **12**) и бензилоксикарбонилрованием (**11**).

3. Для активации карбоксильной группы были использованы следующие методы: а) Метод ацилалкил-карбонатов для получения дипептидпроизводного **13**. б) Метод ацилалкилсульфонатов [11], который оказался применимым для ацилирования α -аминоацетонитрида, получая с хорошим выходами динитридонитриловые производные **14—16**. в) метод ациларилсульфонатов также можно успешно применять в ряде тиазолидин-4-карбоксильных кислот (см. таблицу 2).

NEW PEPTIDE DERIVATIVES (V)

Formation of Peptidic Bonds with Thiazolidine-4-Carboxylic Acids

(Summary)

The authors bring some improvements for the synthesis of the thiazolidine-4-carboxylic acids **1—5**, used as intermediates in the synthesis of peptides: L-cysteine or D-penicillamine.

1. By direct acylation of thiazolidine-4-carboxylic acids **1** and **3** with phthalylglycylchloride, the acids: 3-phthalylglycyl-thiazolidine-4-carboxylic **7** and **8** have been obtained.

2. In the formation of peptidic bonds, by thiazolidinic carboxyl, the NH group from the position 3 of the thiazolidinic ring was protected by formylation (the derivatives **9** and **10**), by etoxycarbonylation (derivative **12**) and by benzyloxycarbonylation (**11**).

3. For the activation of carboxyl group there were used: a) Method of acylalkyl-carbonates for the preparation of dipeptide derivative **13**, b) Method of acylalkylsulphonates (11) which proved to be applicable for acylation of α -aminoacetonitrile, obtaining with good yields the derivatives of dipeptide nitriles **9—11**. c) Method of acylarylsulphonates can be applied successfully in the series of the thiazolidine-4-carboxylic acids (see Table 2).

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XXVII)

Determinarea constantelor de formare a complecșilor aluminotartrici

de

IOX CĂDĂRIU, LIVIU ONICIU și EUGENIA SCHMIDT

Interacțiunea dintre ionul Al^{3+} și tartrat a constituit obiectul multor cercetări; ea se soldează cu formarea unor complecși stabili, incolori și solubili în apă [1—15]. În privința raportului de combinare, datele din literatură sînt în general contradictorii, deoarece ignorează rolul unor factori esențiali, cum ar fi pH-ul, concentrația etc. care condiționează mecanismul reacției de angajare în complecși.

Lucrări mai recente [16—18] au scos în evidență natura chelatică a compușilor aluminotartrici, rolul pH-ului și distincția ce trebuie făcută între raportul de combinare în complex și stoechiometria reacției de formare a complexului.

Lucrarea prezentă constituie o continuare a cercetărilor amintite [16—18] și aduce informații suplimentare asupra raportului de combinare, variabil cu proporția de ligand și pH-ul soluției. Cunoașterea acestor date permite să se stabilească etapele reacțiilor de formare a complecșilor și să se calculeze, după Bjerrum, constantele de formare corespunzătoare.

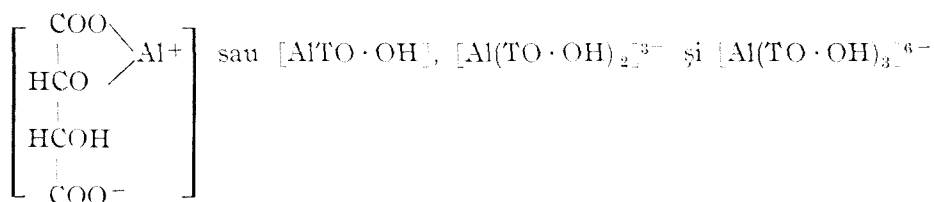
S-a menționat [16] că atunci cînd produsul de solubilitate este depășit și pH-ul devine 3,56, în amestecurile de sare de aluminiu și sare Seignette (sau tartrat neutru de potasiu) precipită tartratul acid de potasiu. Apariția acestui precipitat se explică prin procesul protonogen de chelatare a ionului Al^{3+} cu ionii tartrat. Ionii H^+ rezultați transformă o cantitate echivalentă de tartrat neutru în tartrat acid de potasiu. Fenomenul a sugerat posibilitatea determinării numărului de ioni H^+ liberați de 1 Al^{3+} . Într-adevăr, dacă sării de aluminiu (avînd concentrație constantă) i se adaugă tartrat neutru de potasiu, în proporție crescîndă, numărul de ioni gram H^+ și deci de moli de tartrat acid de potasiu precipitați trebuie să varieze, dacă formarea complecșilor are loc în trepte. Urmărind cantitatea de tartrat acid de potasiu care se depune din amestecurile de azotat de aluminiu 10^{-1} M și tartrat de potasiu, adăugat în proporție crescîndă (tabel 1) se pot trage următoarele concluzii:

Chelatarea aluminiului de către anionii tartrat are loc în trepte, numărul ionilor H^+ liberați de 1 atom gram de aluminiu variînd de la 1 la 3. Presupunînd că la stabilirea legăturii chelatice ionul tartrat nu participă decît cu unul din

Tabel 1

Raport molar tartrat dipotasic azotat de aluminiu	Moli de TTK precipiați de 1 atom g Al	pH
1	—	2,15
2	0,64	2,91
3	1,17	4,03
4	1,93	5,01
5	1,94	5,44
6	1,95	5,61
7	1,98	5,72
8	2,88	5,89
10	3,00	6,04
20	3,04	6,82

oxidrii, liberarea treptată a ionilor H^+ corespunde la formarea succesivă a complexelor:



în care raportul de combinare este 1 Al la 1, 2 și respectiv 3 tartrat. Raportul de combinare depinde de pH-ul soluției; el este 1:1 la $\text{pH} \leq 4$, 1:2 la pH cuprins între 4 și 5,7 și 1:3 la $\text{pH} \geq 5,90$.

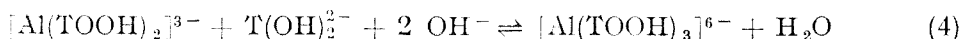
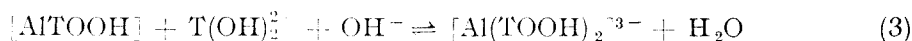
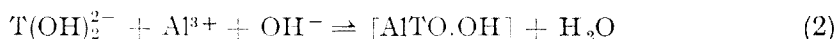
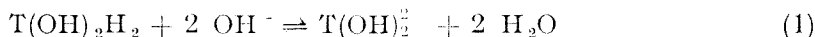
Folosind rezultatele de mai sus și uzind de metoda potențiometrică a lui Bjerrum [19] s-au calculat constantele de formare ale celor 3 complecși aluminotartrici. Datele experimentale necesare calculului au fost obținute prin compararea curbelor de titrare potențiometrică a acidului tartric, adăugat de sare de aluminiu (azotat) în proporția molară de 10 $\text{T}(\text{OH})_2\text{H}_2$ la 1 Al, unde $\text{T}(\text{OH})_2\text{H}_2$ simbolizează molecula de acid tartric.

Fig. 1 reprezintă variația pH-ului la titrarea cu $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a 25 ml din soluțiile:



În prezență de NaNO_3 pentru a păstra forța ionică constantă.

Reacțiile care au loc sînt următoarele:



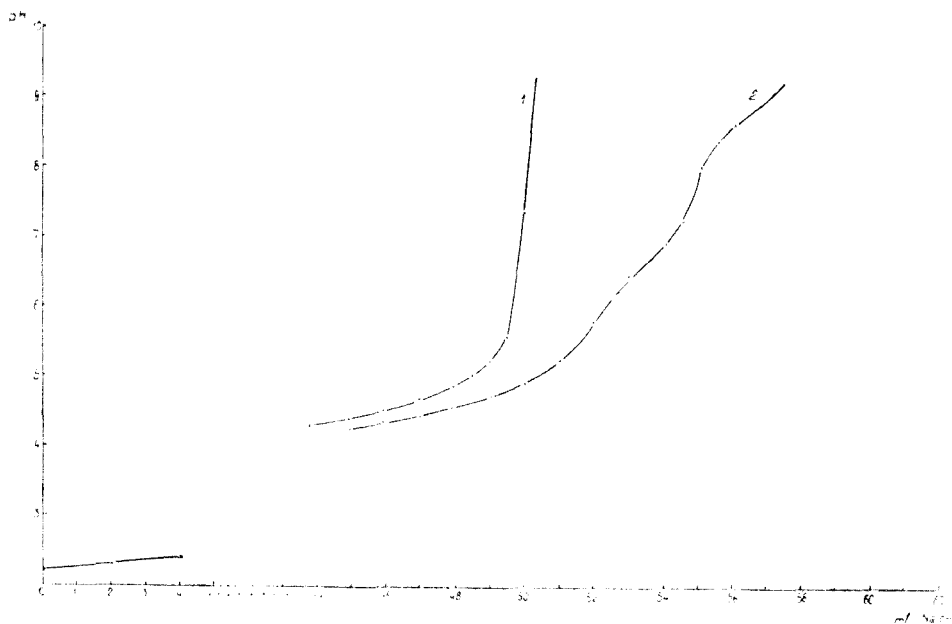


Fig. 1.

Evaluarea numărului mediu \bar{n} de liganzi angajați de ionul Al^{3+} din soluție s-a făcut măsurând exact consumul suplimentar de bază reclamat de reacțiile de formare a complecșilor [2], [3] și [4].

Prin împărțirea numărului de moli de ligand angajat complex la numărul total de moli de Al^{3+} existent în soluție, se obține n (pentru amănunte a se vedea și [20]).

Concentrația ionilor $[TOOH^{3-}]$ la un pH dat, s-a calculat din ecuația care exprimă bilanțul de ligand:

$$[T(OH)_2H_2]_{total} = [T(OH)_2H^-] + [T(OH)_2^{2-}] + [TOOH^{3-}] + [AlTOOH] + 2[Al(TOOH)_2^{3-}] + 3[Al(TOOH)_3^{6-}]$$

Concentrația moleculelor de acid tartric nedisociat s-a neglijat deoarece calculele s-au efectuat la $pH \geq 4,75$ în toate cazurile.

Ținând seamă de disocierea hidrogenului carboxilic și hidroxilic

$$K_{a,2} = \frac{[T(OH)_2^{2-}][H^+]}{[T(OH)_2H^-]} = 1,07 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a,3} = \frac{[TOOH^{3-}][H^+]}{[T(OH)_2^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-15}$$

și de faptul că la un pH oarecare:

$$[AlTOOH] + 2[Al(TOOH)_2^{3-}] + 3[Al(TOOH)_3^{6-}] = \Delta [NaOH]$$

unde $\Delta[\text{NaOH}]$ reprezintă consumul suplimentar de bază avem:

$$[\text{TO} \cdot \text{OH}^{3-}] = \frac{[\text{T}(\text{OH})_2\text{H}_2]_{\text{total}} - \Delta[\text{NaOH}]}{(9,34 \cdot 10^{18} [\text{H}^+] + 10^{15} [\text{H}^+] + 1)(v + \Delta v)}$$

Prin reprezentarea lui \bar{n} în funcție de $-\log [\text{TO} \cdot \text{OH}^{3-}]$ obținem curba de formare din fig. 2 în domeniul $4,75 < \text{pH} < 9,25$. Din curba de formare s-au determinat următoarele valori preliminare ale constantelor parțiale de stabilitate:

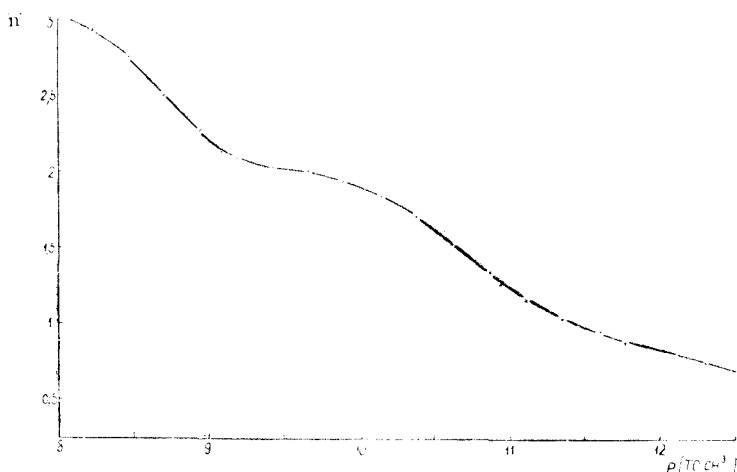


Fig. 2.

$$k_1 = \frac{[\text{AlTO} \cdot \text{OH}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{TOOH}^{3-}]} = 3,99 \cdot 10^{12}$$

$$k_2 = \frac{[\text{Al}(\text{TOOH})_2^{3-}]}{[\text{AlTO} \cdot \text{OH}][\text{TOOH}^{3-}]} = 4,47 \cdot 10^{10}$$

$$k_3 = \frac{[\text{Al}(\text{TOOH})_3^{6-}]}{[\text{Al}(\text{TOOH})_2^{3-}][\text{TOOH}^{3-}]} = 5,02 \cdot 10^8$$

Folosind formulele de convergență aceste constante au fost ajustate la valorile:

$$k_1 = 3,84 \cdot 10^{12}, \quad k_2 = 4,46 \cdot 10^{10}, \quad k_3 = 5,15 \cdot 10^8$$

Cum era de așteptat cel mai stabil este complexul 1:1 și cel mai puțin stabil complexul 1 Al: 3 Tartrat. Prima constantă este de același ordin de mărime cu prima constantă de formare a complexului aluminosulfosalicilic [21] ceea ce indică o stabilitate analogă a ambilor complecși. Complecșii aluminotartrici sînt însă mai stabili decît cei alumino-salicilici și alumino β -rezorcilici.

(Intrat în redacție la 22 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. O. Goldmann, *Biochem. Z.*, **133**, 459 (1922)
2. A. V. Pavlinova, *Zhur. obschei Khim.*, **17**, 3 (1947).
3. O. Hanus și O. Quadrat, *Z. anorg. Chem.*, **63**, 306 (1099)
4. H. Grossmann și A. Loeb, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **72**, 102 (1910).
5. O. Quadrat și J. Korecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1456 (1930).
6. H. Pariselle, *Compt. rend.*, **135**, 130 (1927); 196, 918 (1933); **197**, 1214 (1933).
7. E. Darmois, *Ann. Physique*, **10**, 70 (1928).
8. Yeu-ki Heng, *Compt. rend.*, **196**, 259 (1933).
9. Yeu-ki Heng și Yeu-Ta, *Compt. rend.*, **200**, 2153 (1935).
10. S. P. Govel și B. L. Vaishya, *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 193 (1935).
11. J. L. Delsal, *J. Chim. Phys.*, **35**, 350 (1938).
12. G. Spacu și E. Popper, *Kolloid Z.*, **103**, 19 (1943).
13. G. S. Savoienke, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. Khim. Anal.*, **25**, 303 (1954); **25**, 289 (1954).
14. I. V. Piatnițki și A. P. Kostîșina, *Zhur. neorg. Khim.*, **2**, 292 (1958)
15. G. S. Savcenko și E. V. Gonceiarov, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1804 (1956)
16. I. Cădariu și L. Oniciu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **V**, 95 (1954).
17. I. Cădariu și L. Oniciu, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, fasc. 2, 39 (1960)
18. I. Cădariu, G. Niac și L. Oniciu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **XII**, 77 (1961)
19. M. L. Schläfer, *Komplexbildung in Lösung*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1961)
20. L. Oniciu, E. Schmidt și I. Cădariu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **13**, 893 (1964).
21. C. V. Banks și R. S. Singh, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **15**, 125 (1960).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ
(XXVII)

Определение констант образования алюминовиннокислых комплексов

(Резюме)

Авторы доказывают ступенчатое образование трёх алюминовиннокислых комплексов в отношении комбинирования 1 Al: 1, 2 и 3 виннокислая соль.

Частичные константы устойчивости определяются потенциметрически методом Бьеррума.

Наиболее устойчивым является комплекс 1 Al : 1 виннокислая соль, а наименее устойчивым — комплекс с отношением 1 Al : 3 виннокислая соль.

COMPLEXES OF TRIVALENT METALS WITH ORGANIC HYDROXI-
ACIDS (XXVII)

Determination of the Formation Constants of Aluminotartric Complexes

(Summary)

The authors bring proofs in this paper for step-wise formation of the three aluminotartric complexes (having the combination ratios 1 Al : 1, 2 and 3 tartrate, respectively).

The partial stability constants are potentiometrically determined using Bjerrum's method.

The most stable complex is 1 Al : 1 tartrate and the less stable one 1 Al : 3 tartrate.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL POLAROGRAFIC AL COMPLECȘILOR BAZICI DE CROM

de

ATHILA SOÓ, LIVIU ONICIU și MARIA MIHALCA

Cercetări anterioare [1, 2] efectuate pe cale cromatografică și radiocromatografică asupra soluțiilor apoase de clorură și sulfat de crom(III) au scos în evidență existența a două fracțiuni separabile din soluție, corespunzătoare complexelor mono- și respectiv bi-(poli-)nucleari de crom. Hidroliza acvocomplexelor de crom(III) duce la formarea unor complexe bazici, proces favorizat de prezența în soluție a ionilor OH^- . Prezența grupelor hidroxo- din complexe explică procesul ulterior de olație, în urma căruia iau naștere produși de condensare și polimerizare (complexe bi- și polinucleari). Olația este facilitată de ridicarea temperaturii și de creșterea concentrației și a bazicității soluției. Studiul fizico-chimic al soluțiilor bazice de clorură și sulfat de crom(III) permite exprimarea cantitativă a procesului de olație prin intermediul proporției de complexe polinucleari separați din soluții.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele cercetărilor cromografice și polarografice asupra unor soluții bazice de perclorat de crom(III). Soluțiile aveau ca substanță de pornire percloratul cromatic $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, preparat pe mai multe căi [3].

Separarea fracțiunii de complexe mononucleari de cea a complexelor polinucleari s-a făcut prin cromatografie pe hîrtie, în varianta ascendentă, utilizînd pentru dezvoltare amestecuri ternare de butanol-metanol, apă (în proporția 60:30:10), al căror pH era ajustat, în prealabil, la pH-ul soluției de sare de crom, cu HClO_4 0,1 N.

S-au analizat, în paralel, soluții de perclorat de crom(III), preîncălzite la 50–60° timp de două ore (fără adaos de NaOH) și soluții bazice de perclorat de crom(III) (cu adaos de NaOH) preîncălzite în aceleași condiții; bazicitatea acestora din urmă era de 37%.

Cercetarea cromatogramelor a dus la următoarele rezultate:

— R_f -ul soluțiilor neadiționate de NaOH, măsurat în mediu de HClO_4 (pH = 2,6) variază între 0,58 (minimum) și 0,66 (maximum), zona colorantă întinzîndu-se pe un interval de cîțiva mm;

— la complexul mononuclear R_f -ul soluției adiționate de NaOH, se menține practic între aceleași limite ca în soluțiile fără NaOH, pe cînd fracțiunea corespunzătoare complexelor polinucleari se caracterizează prin valori ale R_f -ului mult mai mici (sensibil egale cu jumătatea din valorile corespunzătoare fracțiunii

complecșilor mononucleari); ele demonstrează că din fracțiunea de complecși polinucleari, majoritatea covârșitoare revine complecșilor binucleari.

Determinările de R_f s-au făcut în prezența $KClO_4$, avînd concentrația 0,33 N, care nu are nici o influență asupra vitezei de deplasare a cationilor complecși [4, 5, 6]. În tabelul 1 figurează datele experimentale medii, obținute dintr-un număr mare de determinări.

Tabel 1

Valorile R_f din soluții cromice, fără adaos și cu adaos de NaOH

	Soluție cu Cr^{3+} , fără adaos de NaOH	Soluție de Cr^{3+} , cu adaos de NaOH	
		M	P
R_f minim	0,58	0,58	0,28
R_f maxim	0,66	0,62	6,33

Condiții de lucru: Hirtie Whatman nr.1, $t = 20^\circ C$, timp de dezvoltare 10-12 ore, pH = 2,6, bazicitate 37%, concentrația sării cromice 0,982 N, dezvoltant: ternarul butanol-metanol-apă (60:30:10).

Valorile R_f înregistrate în soluții de perclorat, atît în absența cît și în prezența NaOH, nu diferă de cele măsurate în soluții clorhidrice [1, 2].

După separarea cromatografică a celor două fracțiuni s-au determinat proporțiile relative ale acestora, prin metoda polarografică. Separarea s-a făcut după metoda indicată într-o lucrare anterioară [1]. Deși mai puțin precisă, metoda polarografică de determinare a proporțiilor de complecși mononucleari și polinucleari este foarte comodă și expeditivă. Calculul s-a făcut pe baza relației:

$$i_d^M + i_d^P = 100\%$$

unde i_d^M și i_d^P reprezintă curenții de difuzie limită, corespunzători primei unde polarografice de reducere a cromului ($Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$) din complecșii mononucleari și respectiv polinucleari.

În tabelul 2 sînt prezentate datele medii referitoare la mai multe serii de determinări polarografice. Alături de concentrațiile relative figurează și potențialele de semiundă pentru reacția de reducere $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$, atît pentru soluția de sare de crom neadiționată de NaOH cît și pentru fracțiunile — separate — de complecși mono- și polinucleari din soluțiile conținînd NaOH. După cum e și firesc:

$$\varepsilon_{\frac{1}{2}}^P > \varepsilon_{\frac{1}{2}}^M > \varepsilon_{\frac{1}{2}}$$

($\varepsilon_{\frac{1}{2}}^P$, $\varepsilon_{\frac{1}{2}}^M$ și $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ reprezintă potențialele de semiundă ale cromului în complecșii polinucleari, mononucleari și respectiv din soluția neadiționată de NaOH).

Valorile $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ sînt raportate față de electrodul de calomel saturat. Ultima coloană cuprinde potențialul de semiundă $\varepsilon_{\frac{1}{2}}^{M,P}$ a cromului (tot pentru reacția $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$) în soluția care conține NaOH și deci complecșii mononucleari și polinucleari neseparați.

Potențialul de semiundă $\varepsilon_{\frac{1}{2}} = 1,024$ al cromului din soluția de crom care nu conține NaOH (col. I, tab. 2) este puțin mai mare decât potențialul indicat pentru aceleași condiții de lucru ($-0,91$ V) [7].

Nepotrivirea se datorează probabil olației (relativ reduse) provocată în soluția de perchlorat cromic de preîncălzire.

Tabel 2

	Soluție de Cr^{3+} fără NaOH	Soluție de Cr^{3+} cu adaos de NaOH		
		M	P	M : P
$\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ (Volți)	-1,024	-1,048	1,071	-1,062
Proporția (%)		48,3	51,7	

Condiții de lucru. Soluție de bază KCl 0,1 N ca adaos de gelatină; 0,01%
t = 20°C

Rezultatele obținute pe această cale concordă cu datele anterioare [1, 2] obținute pe alte căi.

(Intrat în redacție la 16 martie 1967)

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

1. A. Soó, M. Giurgiu și I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8**, fasc. 2, 61 (1963).
2. A. Soó, I. Onieiu și Giurgiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **10**, fasc. 1, 75 (1965).
3. K. H. Gustavson, J. Amer. Leather Chemists, Assoc. **54**, 368 (1963).
4. I. A. Lewis și I. M. Griffiths, Analyst, **76**, 388 (1951).
5. M. T. Beck, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3**, 187 (1953).
6. A. K. Vasudeva, N. A. Narayan, Naturwiss., **42**, 439 (1955).
7. I. M. Kolthoff și I. I. Lingane, *Polarography*, New York, London, 1952.

К ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (Резюме)

Авторы проследили хроматографическое отделение на бумаге моно- и полиядерных комплексов из растворов хлорнокислого хрома (III), присоединенного NaOH. Относительные пропорции соответствующих фракций были определены полярографически из высот полярографических волн. Находится хорошее соответствие с результатами, полученными в предыдущих исследованиях хромических солей с другими анионами хроматографическим и радиохроматографическим путём.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DES COMPLEXES
BASIQUES DE CHROME

(R é s u m é)

Les auteurs ont observé la séparation chromatographique sur papier des complexes mono- et polynucléaires des solutions de perchlorate de chrome(III), additionnées de NaOH. Les proportions relatives des fractions correspondantes ont été déterminées par voie polarographique (des hauteurs des ondes polarographiques). On a trouvé une bonne concordance avec les résultats obtenus dans les recherches antérieures sur certains sels chromiques avec d'autres anions, par voie chromatographique et radiochromatographique.

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE
A COMPLEXILOR (VI)

Acvotizarea ionului $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic})\text{Cl}]^{2+}$

de

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI, IUDITA MOSTIS

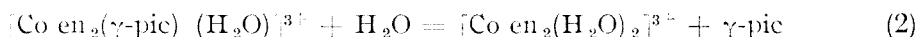
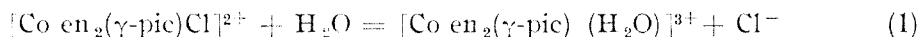
Cinetica acvotizării complexelor de tipul $[\text{Co en}_2 \text{Am X}^{2-}]$ a fost relativ puțin studiată (en = etilendiamină, Am = amină sau amoniac, X = anion mono-valent). Complecșii amoniacali, între care și $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ au fost investigați de M. L. T o b e [1]. După cercetările acestui autor, în condițiile hidrolizei acide ionul de clor este substituit de o moleculă de apă, energia de activare fiind de $E_a = 23,6$ kcal/mol, iar entropia standard de activare în jur de $S_{298}^\ddagger = -8,6$ clausius. În privința mecanismului, Tobe a presupus o substituție S_N2 , cu o interacțiune stereospecifică între ionul de clor și molecula de apă care urmează să-i ia locul.

Complecșii analogi, cu molecule de amină în locul amoniacului au fost studiați în lucrările lui V. D. P a n a s i u k și colab. Studiind hidroliza acidă a ionului $[\text{Co en}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}]^{2+} + [2^-]$ în apă și în amestecuri de apă și diferiți solvenți organici, acești autori au stabilit că procesul duce la o stare de echilibru. Reacția directă este caracterizată în soluții apoase de $E_a = 24,9$ kcal/mol și $S_{298}^\ddagger = -6,5$ clausius, iar reacția inversă de $E_a = 34,8$ kcal/mol și $S_{298}^\ddagger = +28,4$ clausius. Pentru reacția directă a fost presupus de ei un mecanism S_N1 , iar pentru cea inversă un mecanism S_N2 . A fost studiată de ei și acvotizarea complexelor $[\text{Co en}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ și $[\text{Co en}_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}]^{2+}$ [3] obținându-se pentru procesul de acvotizare în soluții apoase $E_a = 28,2$ respectiv $28,3$ kcal/mol, iar pentru entropia de activare $S_{298}^\ddagger = -3,4$ clausius în ambele cazuri. Cercetînd influența unor solvenți organici asupra cineticii de hidroliză, acești autori au ajuns la concluzia că procesul are loc cu precădere după mecanismul S_N2 .

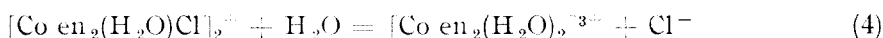
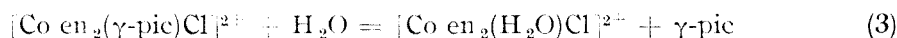
În lucrarea de față s-a întreprins un studiu al procesului de acvotizare a ionului $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic})\text{Cl}]^{2+}$ / $\gamma\text{-pic} = \gamma\text{-picolină}$ /, care a fost studiat sub aspect cinetic, doar la o singură temperatură de către F. B a s o l o și colab. [5]. Sarea studiată a fost sintetizată după o metodă descrisă anterior [4]. În ceea ce privește configurația ionului complex, nu dispunem de date sigure. Substanțele au fost obținute din $\text{trans-}[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^{2+}$, dar la sinteză a putut avea loc o izomerizare. Din cauza solubilității mari a combinațiilor nu s-a reușit obținerea unor săruri diastereomere, deci problema configurației a rămas deschisă.

Pentru a urmări cinetica de acvotizare, s-a determinat, cu ajutorul unor titrări potențiometrice cu azotat de argint, cantitatea de clor eliberată la diferite intervale de timp în soluția apoasă a complexului. Procesul de acvotizare a acestui ion poate avea loc în principiu după două scheme, putîndu-se înlocui cu apă atît ionii clor, cît și moleculele de γ -picolină.

Schema I: Se substituie mai întîi clorul, apoi γ -picolina:



Schema II: Se substituie mai întîi γ -picolina, apoi clorul:



Urmărind variația în timp a concentrației ionilor de clor liberi se poate stabili care dintre aceste scheme corespunde realității. Admițînd valabilitatea schemei I procesul primar este eliberarea clorului și concentrația clorului liber trebuie să varieze după o ecuație cinetică corespunzătoare unui proces simplu. În cazul valabilității schemei II ar trebui să obținem în schimb o curbă cinetică proprie reacțiilor consecutive, exceptînd cazul cînd procesul (3) ar fi foarte rapid, ceea ce ar face ca procesul (4) să devină etapa determinantă de viteză. Ionul studiat fiind stabil în soluții apoase la temperatura camerei, trebuie să admitem că reacția (3) nu poate fi extrem de rapidă și astfel în cazul schemei II viteza de ieșire a clorului ar trebui să crească în timp.

Dacă admitem valabilitatea schemei I, concentrația c a complexului netransformat este dată de diferența dintre concentrația ionilor de argint și concentrația inițială a complexului c_0 . Folosind datele experimentale obținute s-a reprezentat grafic $\lg c/c_0$ în funcție de timp, obținîndu-se curbe cu porțiunea inițială liniară. În fig. 1 sînt date ca exemplu curbele obținute la 63°C. După cum se poate

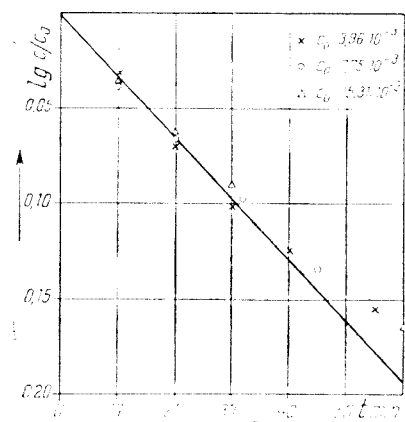


Fig. 1. Variația relativă a concentrației complexului netransformat în funcție de timp (la diferite concentrații inițiale c_0 ale complexului).

vedea din această figură, porțiunile liniare ale curbelor, corespunzătoare la diferite concentrații inițiale, se suprapun. Acest lucru pledează pentru o reacție de ordinul întîi în raport cu complexul inițial.

Dacă procesul ar avea loc după schema II, o astfel de liniaritate n-ar fi posibilă. Putem trage deci concluzia că acvotizarea decurge după schema I, reacția (1) avînd ordinul aparent unu în perfectă concordanță cu ecuația reacției.

Faptul că liniaritatea nu se păstrează în tot decursul procesului, ci viteza de descompunere scade mai rapid decît ar cere cinetica proceselor de ordinul întîi, poate fi explicat prin procesul invers, de pătrundere a ionilor de clor în sfera internă de coordinare, luînd astfel naștere sau complexul inițial, sau fiind substituită eventual molecula de γ -picolină.

Constanta de viteză a reacției directe (1) poate fi calculată ușor din panta porțiunii liniare a curbelor din fig. 1 și a celor obținute la alte temperaturi și la diferite concentrații inițiale. Folosind datele experimentale obținute s-au calculat constantele de viteză k cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Constanta de viteză și perioada de înjumătățire a procesului (1) la diferite temperaturi, sînt date în tab. 1.

Tabel 1

t °C	k · 10 ⁴ s ⁻¹	$\tau_{1/2}$ min.
63	1,15	100,4
67	2,04	56,6
70	2,58	44,8
73	3,55	32,5

Pentru a afla energia de activare și entropia standard de activare a procesului, s-a reprezentat grafic $\lg k$ în funcție de $1/T$. După cum se poate vedea din fig. 2, este respectată ecuația lui Arrhenius, obținîndu-se o liniaritate bună. Ecuația dreptei a fost stabilită cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Pe baza valorilor obținute variația constantei de viteză cu temperatura este redată de ecuația lui Arrhenius:

$$k = Z \exp \left\{ - \frac{E_a}{RT} \right\} = 1,17 \cdot 10^{13} \exp \left\{ - \frac{26100}{RT} \right\} \quad (5)$$

Energia de activare este deci de $E_a = 26,1$ kcal/mol, mai mare decît valorile obținute de Tobe pentru complexul amoniacal și de Panasiuk pentru cel de etilamină, dar mai mic decît valorile date de Panasiuk și colab. pentru complexii corespunzători ai celor două amine aromatice.

Entropia de activare s-a calculat din factorul preexponențial din ecuația lui Arrhenius după formula cunoscută

$$S^\ddagger = 2,3 \lg \frac{Zh}{kT} \quad (6)$$

în care h este constanta lui Planck, iar k constanta lui Boltzmann. Pentru entropia standard de activare din datele noastre se obține

$$S_{298}^\ddagger = + 1,3 \text{ clausius}$$

o valoare ușor pozitivă spre deosebire de valorile negative, de asemenea destul de mici, obținute de Tobe și de Panasiuk și colab. pentru procesele analoge ale complexilor menționați mai sus.

Din datele noastre experimentale se mai poate trage concluzia că la procesul de acvotizare, în afară de eliminarea ionului de clor, are loc și substituția γ -

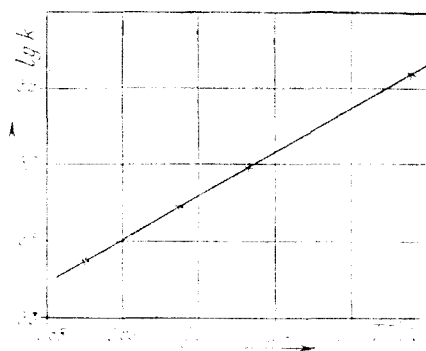


Fig. 2. Variația constantei de viteză a procesului (1) cu temperatura.

-picolinei. Acest lucru reiese din faptul că, mai ales la temperaturi mai ridicate, efectuînd titrarea probelor fără acidularea lor prealabilă, apariția precipitatului de AgCl are loc numai după consumarea unei cantități oarecare de AgNO₃, iar dacă gradul de transformare a complexului inițial este suficient de mare, concentrația de clor liber, calculată din consumul total de AgNO₃, este chiar mai mare decît cea corespunzătoare acvotizării complete. Fenomenul poate fi explicat prin mascarea unei cantități de AgNO₃ de către γ -picolina pusă în libertate.

În privința mecanismului procesului, pe baza datelor noastre experimentale nu se poate enunța nici un fel de ipoteze. Pentru acest lucru va fi necesar studiul reacției și în solvenți organici, precum și cercetarea influenței altor factori asupra cineticii procesului. Rămîne deschisă, de asemenea, problema cineticii de substituție a γ -picolinei, care în principiu poate fi tot o acvotizare sau eventual și o substituție cu ionii de clor liberi, obținuți în urma procesului (I). Pentru elucidarea acestei probleme va fi necesară urmărirea concentrației de γ -picoliună liberă din probe.

Partea experimentală. Ca substanță cercetată s-a folosit sarea [Co en₂(γ -pic)Cl] (NO₃)₂ sintetizată după metoda descrisă anterior [4].

Măsurătorile cinetice s-au făcut în ultratermostat la temperaturile de 63, 67, 70 și 73°C. Probele cîntărite de [Co en₂(γ -pic)Cl] (NO₃)₂ s-au dizolvat în apă distilată preîncălzită la temperatura corespunzătoare. La diferite intervale de timp s-au scos probe care au fost răcite la 0°C pentru înghețarea reacției, iar apoi au fost titrate potențiomtric cu o soluție apoasă 0,01 M de AgNO₃, folosind ca electrod indicator un fir de argint.

(Intrat în redacție la 17 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. M. L. Tobe, J. Chem. Soc. **1959**, 3776.
2. V. D. Panasiuk, și L. G. Reiter, Zhur. neorg. Khim. **3**, 1131 (1963); **11**, 606 (1966).
3. V. D. Panasiuk, L. G. Reiter și N. T. Maiboroda, Zhur. neorg. Khim. **12**, 402/1967.
4. Cs. Várhelyi, F. Mánok și I. Mostis, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem. **11** (1), 93 (1966).
5. F. Basolo, J. G. Bergmann, R. E. Meeker, R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2676 (1956).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (VI)

Активация иона [Co en₂(γ -pic)Cl]²⁺

(Резюме)

Проледжена кинетика процесса активации иона [Co en₂(γ -pic)Cl]²⁺ в водных растворах при разных температурах. Определено потенциометрически количество освобожденных ионов хлора. Для энергии активации процесса получено значение E_a = 26,1 ккал/моль, а для стандартной энтропии активации S₂₉₈[‡] = -1,3 э. е. Установлено, что реакция приводит к равновесию, причём существует обратный процесс проникновения ионов хлора во внутреннюю сферу координации. Установлено также и частичное освобождение γ -дипиклина из изучаемого комплексного иона.

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DES COMPLEXES (VI)

Aquotation de l'ion $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic})\text{Cl}]^{2+}$

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié la cinétique du processus d'aquotation du ion $[\text{Co en}_2(\gamma\text{-pic})\text{Cl}]^{2+}$ dans des solutions aqueuses à différentes températures et déterminé par la voie potentiométrique la quantité des ions de chlore mis en liberté. Comme énergie d'activation du processus on a obtenu la valeur $E = 26,1$ kcal/mol et comme entropie standard d'activation $S_{298}^\ddagger = + 1,3$ clausius. On a constaté le fait que la réaction aboutit à un équilibre et qu'il existe un processus inverse de pénétration des ions de chlore dans la sphère interne de coordination. On a constaté de même l'élimination partielle de la γ -picoline de l'ion complexe étudié.

ÜBER DIE α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXII)*
Nichtelektrolyte vom Typus $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ mit 1,2-Cyclohexandiondioxim

Akad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI und LADISLAV SZOTYORI

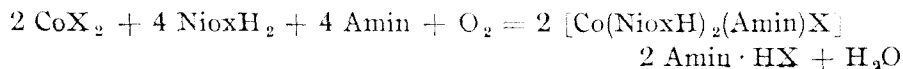
Die ersten Kobalt (III)-Chelatverbindungen von nichtelektrolytischem Charakter wurden von A. Č u g a j e w [1–2] durch Oxydation einer Mischung von organischen Aminen, CoCl_2 und Dimethylglyoxim bei niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} = 4-5$) erhalten. Diese Klasse der Chelate wurde von A. V. A b l o w [3], R. R i p a n und Mitarbeitern [4–6] mit vielen Gliedern ergänzt. In diesen Dimethylglyoximin-Derivaten besetzen die zwei Dioximin-Reste den Äquatorialplan des oktaedrischen Modells und bilden zwei sehr starke intramolekulare Wasserstoffbindungen [7]. Die Bruttoformel dieser Nichtelektrolyte lautet: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$, wo „DH“ = $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$, „Amin“ = NH_3 , aromatische oder heterocyclische Amine, „X“ = Cl, Br, J, NCS. Diese in Wasser sehr schwer löslichen Verbindungen haben den speziellen Synthesenbedingungen zufolge keine analytische Bedeutung.

Bei der biochemischen Untersuchung der metallorganischen Verbindungen des Kobalts haben G. N. S c h r a u z e r und Mitarbeiter [8–9] einige sehr interessante alkykobalamin-ähnliche Verbindungen aus den Nichtelektrolyten: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ durch Grignard'sche Synthesen erhalten. Diese Substanzen haben ein ähnliches biochemisches Verhalten wie das B_{12} -Vitamin. Nichtelektrolyte der o.e. Klasse wurden nur mit Dimethylglyoxim erhalten. Da einige physiko-chemische Eigenschaften der Nichtelektrolyte außer der Natur der Amin- und Anionkomponenten (X) auch mit der Art der α -Dioximmolekülen im Zusammenhang stehen, haben wir Untersuchungen über die Darstellung der analogen Nichtelektrolyte mit 1,2-Cyclohexandiondioxim durchgeführt.

In einer früheren Arbeit [10] haben wir eine Reihe von $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]$ X binären Elektrolyten dargestellt und charakterisiert.

Diese Verbindungen entstehen in Gegenwart von überschüssigen Aminen bei $\text{pH} = 8-11$.

Wir haben uns überzeugt, daß bei Luftoxydation einer Lösung von Cyclohexandiondioxim und CoJ_2 , bzw. $\text{Co}(\text{NCS})_2$ in Gegenwart von aromatischen Aminen in einer Ammoniumacetat-Essigsäuren-Pufferlösung Nichtelektrolyte als Hauptprodukte entstehen:



* XXI. Mitteilung: R. Ripan, I. Soos und Cs. Várhelyi, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem. 11 (2), 66, (1966).

Es wurden 12 neue Verbindungen vom diesem Typ erhalten und charakterisiert.

Die optischen Eigenschaften der $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ -Nichtelektrolyte sind denen der analogen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ -Verbindungen sehr ähnlich.

Für die Erklärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Messungen im UV- und IR-Bereich durchgeführt.

Die Löslichkeit in Wasser und in verdünnter Äthanollösung der $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ ist besser als die der analogen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$.

Die thermische Stabilität der $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ ist geringer als die der Dimethylglyoximanaloga.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Darstellungsmethode. Man löst 1,42 g 1,2-Cyclohexandiondioxim (10 mmol) in 50 ml 50% igen Äthanol und vermischt es mit einer Lösung von 1,25 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol), 3,2 g KJ (20 mmol), bzw. 2,0 g KCNS (20 mmol) und 3 g Ammoniumacetat in 15 ml Wasser. Dann werden 10 mmol Amin in 15–20 ml Äthanol hinzugefügt. Diese Mischung wird mit einem starken Luftstrom oxydiert (3–4 Stunden). Nach 24 Stunden wird die Kristallmasse abgesaugt, mit Äthanol und Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die Versuchsdaten für die 12 neuen Nichtelektrolyte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nichtelektrolyte vom Typ $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausbeute (% d. Th)	Charakteristik	Analyse		
					Ber.	Gef.	
1	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anilin})\text{J}]$	561,2	60	Rotbraune, grosse Prismen	Co	10,50	10,70
	N				12,48	12,75	
2	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)\text{J}]$	492,44	50	Gelbbraune, hexagonale Platten	Co	11,96	11,68
	N				17,06	16,96	
3	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Toluidin})\text{J}]$	575,3	70	Länge, romboedrische rotbraune Prismen	Co	10,21	10,01
	N				12,17	11,90	
4	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Toluidin})\text{NCS}]$	506,4	45	Dünne, braune Nadeln	Co	11,63	11,50
	N				16,60	16,40	
5	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{m-Toluidin})\text{J}]$	575,3	65	Gelbbraune Prismen	Co	10,21	10,30
	N				12,17	12,06	
6	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{o-Anisidin})\text{J}]$	591,3	55	Braune, unregelmässige Kristallaggregate	Co	9,97	10,15
7	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Anisidin})\text{J}]$	591,3	70	Rotbraune, reguläre Prismen	Co	9,97	10,30
	N				11,84	11,64	
8	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{o-Phenetidin})\text{J}]$	605,1	75	Regelmässige, braune, lange Prismen	Co	9,74	9,60
	N				11,57	11,47	
9	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Cl-Anilin})\text{J}]$	595,7	75	Kleine, schimmernde romboedrische Blättchen	Co	9,89	9,75
10	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{2-Naphtylamin})\text{J}]$	611,3	75	Grosse, gelbbraune Prismen	Co	9,64	9,59
	N				11,45	11,30	
11	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{2-Naphtylamin})\text{J}]$	611,3	75	Aggregate aus kleinen, unregelmässigen Kristallen	Co	9,64	9,69
	N				11,45	11,77	
12	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{2-Naphtylamin})\text{NCS}]$	542,5	60	Aggregate aus kleinen, braunen Nadeln	Co	10,86	10,85

Versuche mit Ionenaustauschern. Die genannten Niehtelektrolyte wurden aus methanolischen Lösungen (70%) weiter von Kationen(Amberlit IR 120)- noch von Anionenaustauschern (Amberlit IRA 400 - Gegenion Cl⁻) adsorbiert.

Spektren. Die Lichtabsorption der Niehtelektrolyte wurde in Methanol gemessen (Abb. 1, 2 und 3). Sie gehort in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Die Absorptionsspektren zeigen 2-4 wenig ausgeprägte Maxima (s. auch Tab. 2).

Tabelle 2

Intensitäten der Absorptionsbanden einiger Niehtelektrolyte vom Typus [Co(NioxH)₂(Amin)X]

Verbindung	λ_1 m μ	log ϵ_1	λ_2 m μ	log ϵ_2	λ_3 m μ	log ϵ_3	λ_4 m μ	log ϵ_4
[Co(NioxH) ₂ (p-Anisidin)J	399	3,50	313	3,32	-	-	255,7	3,74
[Co(NioxH) ₂ (m-Toluidin)J	400	3,29	346,5	3,80	310	3,76	255,3	4,20
[Co(NioxH) ₂ (o-Phenetidin)J	385	3,65	-	-	306	3,75	259	4,00
[Co(NioxH) ₂ (Anilin)NCS]	-	-	320	3,80	-	-	255,7	4,14
			330					
[Co(NioxH) ₂ (β -Naphthylamin)J	428	3,30	-	-	-	-	258	4,22
[Co(NioxH) ₂ (p-Toluidin)NCS]	387	3,70	327	3,79	-	-	-	-
[Co(NioxH) ₂ (p-Cl-Anilin)J	-	-	327	3,74	-	-	253	3,94
[Co(NioxH) ₂ (p-Toluidin)J	415	3,12	346	3,87	312	3,70	254,5	4,12
[Co(NioxH) ₂ (p-Toluidin)J			348	3,79	-	-	-	-
[Co(NioxH) ₂ (Anilin)J]			327	3,75	-	-	254,5	4,14
			300					
[Co(Niox) ₂ (α -Naphthylamin)J	375	3,54	330	3,77	-	-	253	4,06
[Co(Niox) ₂ (α -Naphthylamin)J	422	3,50	325	3,58	310	3,64	256	4,08

„i“ Inflexionspunkt

Die Bande bei 420-380 m μ steht wahrscheinlich zur Aminkomponente in Beziehung (4-6). Die Bande bei 253-258 m μ befindet sich in den Spektren aller unter-

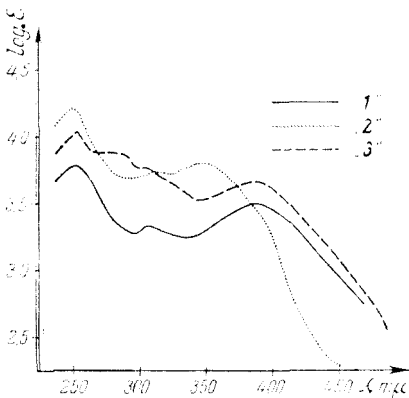


Abb. 1. Absorptionsspektren von:
 „1“ [Co(NioxH)₂(p-Anisidin)J
 „2“ [Co(NioxH)₂(m-Toluidin)J
 „3“ [Co(NioxH)₂(o-Phenetidin)J

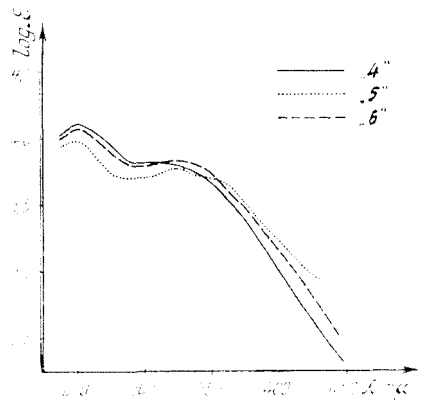


Abb. 2. Absorptionsspektren von:
 „4“ [Co(NioxH)₂(Anilin)NCS]
 „5“ [Co(NioxH)₂(p-Toluidin)NCS]
 „6“ [Co(NioxH)₂(Anilin)J

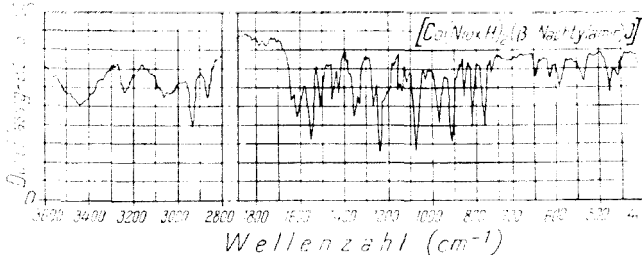


Abb. 6. Ultrarotspektren der Nichtelektrolyte.

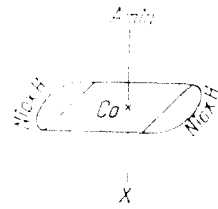


Abb. 7. Mögliche Strukturform der Nichtelektrolyte.

In diesen Spektrogrammen werden bei 3200 und 3100 cm^{-1} die $\nu\text{N}-\text{H}$ Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet (Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinierten Amine um $(15) - (20) \text{cm}^{-1}$, die $\text{Co}-\text{N}$ (Amin) Bindung hat dann einen kovalenten Charakter). (Tabelle 3.)

Tabelle 3

IR Spektraldaten einiger $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ Verbindungen

Schwingungsfrequenz	1	2	3
$\nu\text{N}-\text{H}$	3210(m) 3040–3080(m)	3220(s) 3040(m)	3210(m) 3130(m)
$\nu\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$	1770(s.sch.) 1730 (sch)	1750(sch)	1770(sch)
$\nu\text{C}=\text{C}$	1602 (s)	1605 (m)	1600 (m)
$\nu\text{C}-\text{N}$	1560 (s)	1555 (s s)	1568 (s s)
δaNH_2	1515 (m)	1520 (m)	1510 (m)
δsNH_2	1330 (s)	1335 (m)	1335 (m)
$\nu\text{N}-\text{OH}$	1232 (s s)	1233 (s s)	1232 (s s)
$\nu\text{N}-\text{O}-$	1056 (s s)	1072 (s s)	1075 (s s)
$\nu\text{O}-\text{H}$	970 (s)	970 (s)	970 (s)
νNH_2	820 (m)	860 (m)	870 (m)

1. $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anilin})\text{X}]$, 2. $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})\text{X}]$,
 3. $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{m-Toluidin})\text{X}]$. „s s“ = sehr stark, „s“ = stark, „m“ = medium,
 „sch“ = schwach.

Wahrscheinlich ist die bei 1560–1570 cm^{-1} auftretende Bande der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zuzuordnen.

Die Banden bei 1232–1233 und 1060 bis 1075 cm^{-1} gehören zu $\nu\text{N}-\text{O}$ -Valenzschwingungen des koordinierten Cyclohexandiondioxims. Bei den analogen Dimethylglyoximinverbindungen erscheinen diese Banden bei 1240–1241, bzw. bei 1095–1100 cm^{-1} . Wegen der Planarkonfiguration des $\text{Co}(\text{NioxH})_2$ -Restes besitzen die oben erwähnten Komplexe die Struktur der Abb. 7.

(Eingegangen am 21. März 1967)

L I T E R A T U R

1. A. Čugajew, Ber. dtsch. chem. Ges., **39**, 2692(1906).
2. A. Čugajew, Ber. dtsch. chem. Ges., **40**, 3498(1907).
3. A. V. Ablow und G. P. Syrzowa, Žur. obscei Chim., **25**, 1304(1955).
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8**(1), 113(1963).
5. Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **9**(1), 55 (1964).
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Libál, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **10**(1), 33(1965).
7. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 473 (1955).
8. G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen und J. Kohnc, Chem. Ber., **98**, 3324 (1965).
9. G. N. Schrauzer, Chem. and Eng. News, **43**, 37(1965).
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**(1), 33 (1966).

DESPRE α DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXII)
 Noi neelectroliti de tipul $[Co(NioxH)_2(Amin)X]_2$ cu 1,2-ciclohexan-diondioximă

(R e z u m a t)

Chelații de ordinul I ai dimetilgloximei de tipul $[Co(DH)_2(Amin)X]$, studiați de A. Čugajev [1, 2], A. V. Ablow [3], R. Ripan și colaboratorii [4-6], au căpătat în ultimii ani și o importanță biologică. Unii reprezentanți ai acestei clase de combinațiuni, ca de exemplu $[Co(DH)_2PyCl]$ servesc drept substanțe inițiale la sinteza „alehil-cobalaminelor” cu un efect biologic asemănător vitaminei B₁₂ [8,9].

Afară de dimetilgloximă, alte α -dioxime nu s-au folosit la sinteza neelectrolitelor de acest tip.

În lucrarea de față se descrie sinteza a 12 neelectroliti: $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$, unde „NioxH” = $-C_6H_9N_2O_2$ (1,2-ciclohexandiondioxima coordinată), „Amin” = m- și p-toluidin, anilină, o- și p-anisidină, o-fenetidină, p-Cl-anilină și naftilamină, iar „X” = J sau NCS (vezi tabelul I). Combinațiile s-au obținut prin oxidarea unui anesteec format din acetat de cobalt, KJ sau KCNS, 1,2-ciclohexandiondioximă, și amina respectivă (raportul molar: 1:2:2) într-o soluție de tampon acetat de amoniu-acid acetic, în etanol 70%.

Spectrele de absorbție în vizibil și UV ale acestor substanțe sînt foarte asemănătoare cu cele ale dimetilgloximațiilor respectivi $[Co(DH)_2(Amin)X]$ cu 3-4 benzi de absorbție mai bine conturate în jur de 380, 300-310 și 255 m μ , dintre care banda de la 253-255 m μ se găsește invariabil în spectrele tuturor combinațiilor examinate și se datorește probabil prezenței grupării $Co(NioxH)_2$, în mod analog cu dimetilgloximații respectivi cu $Co(DH)_2$, la 250 m μ .

Spectrele IR ale complexelor de tipul $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$ arată că legăturile Co-N (cu amine) și Co-N (cu nioxima) au un caracter net covalent.

Comparînd proprietățile fizico-chimice ale $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$ cu cele ale $[Co(DH)_2(Amin)X]$, se observă anumite abateri în nuanța culorii, forma cristalină, stabilitatea termică, precum și în solubilitatea lor în apă. Neelectroliti cu 1,2-ciclohexandiondioximă au o stabilitate termică mai redusă și o solubilitate mai mare în apă, decît derivații analogi ai dimetilgloximei.

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXII)

Новые неэлектролиты типа $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$ с 1, 2-циклогександиондоксином

(Р е з ю м е)

Авторы описывают синтез 12 неэлектролитов типа $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$, где „NioxH” = $C_6H_9N_2O_2$ (координированный 1, 2 циклогександиондоксином), „Amin” = m- и p-толуидин, анилин, o- и p-анизидин, o-фенетидин, p-Cl-анилин и нафтиламин, а „X” = J или NCS (см. табл. I). Соединения получены окислением смеси, составленной из ацетата кобальта, KJ или KCNS, 1, 2-циклогександиондоксином (нioxима) и из соответствующего амина (молярное отношение: 1:2:2) в буферном растворе ацетата аммония — уксусной кислоты в 70% -ном этаноле.

Абсорбционные спектры этих веществ в видимой и УФ областях весьма сходны со спектрами соответствующих диметилглюксиматов. Их спектры в ИК области показывают, что связи Co-N (с аминами) и Co-N (с оксимами) имеют явный ковалентный характер.

При сравнении физико-химических свойств $[Co(NioxH)_2(Amin)X]$ с физико-химическими свойствами $[Co(DH)_2(Amin)X]$ наблюдаются определенные отклонения, что касается оттенка цвета, кристаллической формы, термической устойчивости, а также их растворимости в воде. Неэлектролиты с нioxимом имеют большую растворимость в воде и более ограниченную термическую устойчивость.

SEPARAREA La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} ȘI Y^{90} DE URANIU PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE ÎMPREGNATĂ CU SILICOWOLFRAMAȚI

de

GHEORGHE MARCU

Lucrările lui K. A. Kraus și H. O. Phillips [1] stabilesc în anul 1965 că fosfatul de zirconiu are proprietăți care se manifestă față de cationi, asemănător cu ale schimbătorilor de ioni.

Pe baza acestor observații G. Alberti și G. Grasiini [2] împregnează hîrtie cromatografică cu fosfat de zirconiu în scopul de a-i mări capacitatea de schimb și elaborează o nouă metodă de separare, metoda cromatografiei pe hîrtie împregnată cu schimbători de ioni anorganici. Dezvoltînd aceste studii, J. M. Peixoto Cabral [3] utilizează hîrtie împregnată cu molibdat de zirconiu la separarea Ca^{45} , Sr^{89} și Ba^{140} și hîrtie împregnată cu fosfat de zirconiu la separarea Cs^{137} , Sr^{89} și Ba^{140} .

În urma observațiilor făcute de R. Smit [4] cu privire la calitățile de schimbător de ioni ale fosfomolibdatului de amoniu cu care reușește să separe Na^{24} , K^{42} , Rb^{86} și Cs^{137} , G. Alberti și G. Grasiini [5] aplică pentru prima dată cromatografia pe hîrtie împregnată cu heteropolicompuși (heteropolimolibdat de amoniu) în scopul separării metalelor alcaline, creînd o nouă posibilitate de utilizare a heteropolicombinățiilor, atît de mult discutate în literatură.

În legătură cu proprietatea heteropolicombinățiilor de a funcționa ca schimbători de ioni, menționăm că primele observații aparțin lui G. B. Griffin [6] încă din anul 1905 care au fost apoi reluate de o serie de cercetători [7-9] printre care se află și R. Smit [4]. Ulterior J. Kritl și V. Kourim [10] studiază adsorbția Cs^{137} pe fosfomolibdat și fosfowolframat de amoniu, iar V. Kourim, A. K. Lavruhina și S. S. Rodin [11] coprecipitarea Pr^{232} și Ce^{137} pe 20 de heteropolicombinății diferite ale P, Si, As, B, Ge și Mo și W și V. I. Kritl și colaboratorii [12-15] separă o serie de radioelemente prin aplicarea fosfowolframatului și a fosfomolibdatului de amoniu.

Relativ la folosirea heteropolicombinățiilor în cromatografia pe hîrtie împregnată, numărul lucrărilor descrise în literatură este relativ redus. Astfel, după prima lucrare a lui G. Alberti și G. Grasiini [5] apare lucrarea lui H. Schroeder [16] care folosește tot fosfomolibdatul de amoniu la separarea Ce^{137} de Sr^{90} - Y^{90} , Ce^{141} , Pr^{144} și Ru^{106} , Rh^{106} . Recent, lucrînd cu fosfowolframat de amoniu J. Prásilová și F. Sebesta [17] descriu adsorbția și separarea Rb^{86} , Cs^{137} , Sr^{89} și Y^{91} pe hîrtie împregnată, iar Zhan-g-Jun, Be-Hai-Tong, Zhen-Bang și Shen-Shi-Nien [18] elaborează o metodă de separare a alcalinelor tot pe hîrtie împregnată cu fosfowolframat de amoniu.

Pe baza studiilor noastre anterioare asupra 12-heteropolicombinățiilor [19, 20] a rezultat că acidul silico-12-wolframic are o stabilitate remarcabilă și poate funcționa ca schimbător de ioni. Continuînd aceste cercetări ne-am propus să studiem sistematic comportarea unor compuși ai acidului silico-12-wolframic ca schimbători de ioni și să elaborăm o metodă de separare a uraniului de pămînturile rare, stronțiu și ytriu precum și a Sr^{90} de Y^{90} utilizînd metoda cromatografiei pe hîrtie împregnată.

După cum se știe, problema găsirii unor metode rapide și precise de identificare, separare și determinare a pămînturilor rare alături de uraniu interesează astăzi un larg cerc de specialiști. Pămînturile rare sînt prezente în aproape toate minereurile de uraniu precum și printre produșii de fisiune rezultați la iradie-

rea uraniului atât în cazul folosirii în pile nucleare cât și în cazul obținerii de elemente transuraniene. În măsură aproape egală, mai ales în cazurile din urmă, prezintă interes și separarea Sr^{90} de Y^{90} care rezultă în cantități apreciabile.

Din datele din literatură se constată că s-au făcut numeroase studii cromatografice și radiocromatografice de separare a pământurilor rare, stronțiu și ytriu de uraniu prin irigare cu sisteme de solvenți organici [21]. Toate aceste lucrări au ca punct dificil durata mare de irigare (4-6 ore) datorită volatilității solvenților organici utilizați. În lucrarea de față s-a studiat comportarea silico-12-wolframului de amoniu, cesiu și talii ca schimbător de ioni în cazul cromatografiei pe hîrtie impregnată, față de La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} , Y^{90} și UO_2^{2+} iar ca eluant s-a folosit HNO_3 0,1; 0,5; și 1,0 M.

Modul de lucru. La baza procedurii experimentale au stat indicațiile lui J. M. Peixoto Cabral [3] și G. Alberti și G. Grassini [5]. Benzii de hîrtie cromatografică Whatman nr. 1 de 24×2 cm se introduc într-o soluție de acid silico-12-wolframie 0,5 M într-un cristalizator paralelipipedic timp de 2 minute, apoi hîrtia se lasă să se usuce la temperatura camerei. După uscare, hîrtia se plasează pentru 5 minute într-o soluție de azotat de amoniu, cesiu sau talii, 0,5 M în funcție de compusul care urmează să fie studiat, pentru a se obține precipitarea pe hîrtie a sării de silico-12 wolfram. Hîrțile sînt apoi lăsate timp suficient spre a se usca, după care se spală de 2 ori timp de 30 minute cu apă distilată și din nou se lasă să se usuce. Pe hîrtia astfel pregătită se plasează la punctul de încărcare elementul sau amestecul de elemente de studiat, marcate, după care se face eluarea cu HNO_3 ascendent sub un clopot de sticlă. Experiențele s-au efectuat pentru fiecare caz în parte în funcție de diferite concentrații ale HNO_3 (0,1; 0,5 și 1,0 M). După irigare benzile se usucă și se analizează radiometric cu un contor Geiger-Müller din 3 în 3 mm și se reprezintă grafic activitatea (puls/min) în funcție de lungimea benzii cromatografice în cm, după care se calculează Rf-ul elementelor studiate. Uraniul a fost determinat prin dezvoltare chimică cu o soluție de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Durata unei experiențe este de 1-1,5 ore.

Interpretarea rezultatelor. Rezultatele obținute în studiul de față au fost înscrise în tabelul 1 din care se desprind următoarele comportări principale:

Tabel 1

Valorile Rf-urilor la compuși studiați

Eluant HNO_3 M	Rf				
	UO_2^{2+}	La^{140}	Eu^{152}	Sr^{90}	Y^{90}
a) Silico-12-wolfram de amoniu					
0,1	0,16	0,93	0,93	0,19	0,81
0,5	0,72	0,87	0,87	0,35	0,35
1,0	0,83	0,89	0,89	0,29	0,94
b) Silico-12-wolfram de cesiu					
0,1	0,72	0,84	0,84	0,14	0,50
0,5	0,73	0,52	0,52	0,59	0,59
1,0	0,71	0,89	0,89	0,71	0,71
c) Silico-12-wolfram de talii					
0,1	0,10	0,06	0,06	0,06	0,06
0,5	0,69	0,15	0,15	0,26	0,40
1,0	0,72	0,25	0,25	0,25	0,40

a) *Silico-12-wolframul de amoniu.* Experiențele efectuate cu hîrtie cromatografică impregnată cu silico-12-wolfram de amoniu dovedesc că uraniul se separă foarte bine de La^{140} și Eu^{152} precum și de Sr^{90} Y^{90} (fig. 1) dacă eluarea se face cu

HNO_3 0,1 M. Uraniul nu se mai separă atît de net de La^{140} și Eu^{152} în cazul în care concentrația eluantului crește la 0,5 M. În schimb separarea rămîne foarte bună față de Sr^{90} și Y^{90} care de astă dată migrează împreună. Mărind și mai mult concentrația eluantului la 1,0 M, uraniul, lantanul, europiul și ytriuul migrează

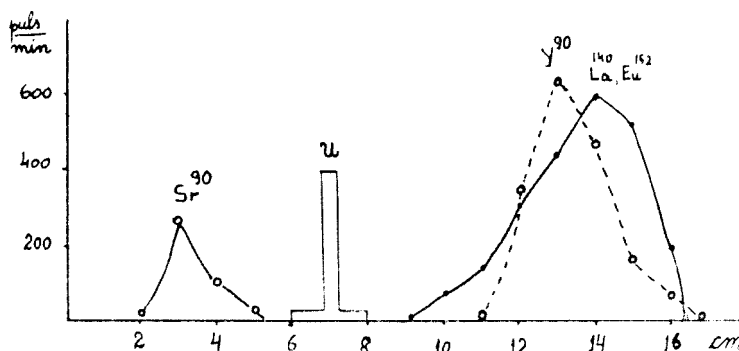


Fig. 1. Separarea CO_3^{2-} , La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} și Y^{90} pe hirtie Whatman nr. 1 impregnată cu silico-12-wolfram de amoniu și eluare cu HNO_3 0,1M.

laolaltă ($R_f \sim 0,9$) separîndu-se foarte bine de Sr^{90} care prezintă un R_f scăzut: 0,29. Considerăm că aceste condiții experimentale pot constitui baza unei metode remarcabile de separare a Sr^{90} de Y^{90} .

b) *Silico-12-wolframul de cesiu.* Hîrțile cromatografice impregnate cu silico-12-wolfram de cesiu, de asemenea s-au dovedit apte la separarea uraniului de elementele studiate. Prin eluare cu HNO_3 0,1 M, deși experimental se poate realiza o separare a uraniului de toți partenerii, distanța mică dintre R_f -urile uraniului (0,92) și lantanului și europiului (0,84) arată că în aceste condiții cel mai indicat este să se facă separarea uraniului de Sr^{90} și Y^{90} precum și a Sr^{90} de Y^{90} cînd $R_{f_{\text{Sr}}} = 0,14$ și $R_{f_{\text{Y}}} = 0,05$. După cum se vede din tabelul 1, separările sînt slabe la eluare cu HNO_3 1,0 M.

c) *Silico-12-wolframul de taliu.* Prin impregnarea hîrtilor cromatografice cu silico-12-wolframul de taliu, cele mai bune separări se obțin cînd eluția se face cu HNO_3 0,5 M; uraniul se separă foarte bine de La^{140} , Eu^{152} precum și de Sr^{90} și Y^{90} . Demn de remarcat este faptul că în aceste condiții se separă foarte bine Sr^{90} de Y^{90} cînd $R_{f_{\text{Sr}}} = 0,26$ și $R_{f_{\text{Y}}} = 0,40$. Separările rămîn bune chiar dacă se mărește concentrația eluantului la 1,0 M. Spre deosebire de silico-12-wolframul de amoniu care oferă cele mai bune separări de eluare cu HNO_3 0,1 M, în cazul silico-12-wolframului de taliu, în aceleași condiții, în mod practic nu se pot obține separări între partenerii studiați.

Concluzii. 1. S-au studiat în continuare proprietățile compușilor acidului silico-12-wolframic cu amoniu, cesiu și taliu de a funcționa ca schimbători de ioni față de uraniu, lantan, europiu, stronțiu și ytriu și s-au stabilit condițiile de separare prin cromatografie pe hirtie impregnată cu acești compuși a uraniului de La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} și Y^{90} precum și a Sr^{90} de Y^{90} prin eluare cu HNO_3 de diferite concentrații (0,1 – 1,0 M).

2. Компосул acidului silico-12-wolframic cu amoniu s-a dovedit a fi cel mai corespunzător atît în cazul separării uraniului de La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} și Y^{90} cît și în cazul separării Sr^{90} de Y^{90} prin eluare cu HNO_3 0,1 M.

3. Metoda cromatografiei pe hîrtie impregnată cu compuși ai acidului silico-12-wolframic s-a dovedit a fi superioară tuturor metodelor cromatografice obișnuite, prin reducerea timpului de eluare de la 4—6 ore la 1—1,5 ore în condițiile date cît și prin separarea netă a compușilor studiați.

4. Metoda poate fi aplicată la analiza minereurilor de uraniu, a produșilor de fisiune și a țintelor de uraniu.

(*Antat în redacție la 25 martie 1967*)

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

1. K. A. Kraus, H. O. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 694 (1956).
2. G. Alberti, G. Grisini, J. Chromatog., **4**, 83 (1960).
3. J. M. Peixoto Cabral, J. Chromatog., **4**, 86 (1960).
4. J. Van, R. Smit, Nature (London), **181**, 1530 (1958).
5. G. Alberti, G. Grisini, J. Chromatog., **4**, 423 (1960).
6. G. P. Baxter, R. C. Griffin, Amer. Chem. J., **34**, 204 (1905).
7. H. Buchwald, W. P. Thistlethwaite, J. Inorg. Nuclear Chem., **5**, 341 (1958).
8. W. P. Thistlethwaite, Analyst, **72**, 531 (1947).
9. Hara Tadashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 635 (1958).
10. J. Krtíl, V. Kourim, J. Inorg. Nuclear Chem., **12**, 367 (1960).
11. V. Kourim, A. K. Lavruhina, S. S. Rodin, J. Inorg. Nuclear Chem., **21**, 375 (1961).
12. J. Krtíl, J. Inorg. Nuclear Chem., **19**, 298 (1961).
13. J. Krtíl, J. Inorg. Nuclear Chem., **22**, 247 (1961).
14. J. Krtíl, J. Zemanova, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 1069 (1963).
15. J. Krtíl, J. Krivy, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 1191 (1963).
16. H. Schroeder, J. Chromatog., **6**, 361 (1961).
17. J. Prasilova, F. Sebesta, J. Chromatog., **14**, 555 (1964).
18. Thang Zhu-Jun, Be-Hai Tong Zhan-Bang, Shen Shiuk Nien, Sinica Chimica Acta, **31**, 13 (1965).
19. R. Ripan, Gh. Marcu, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **2**, 201 (1959).
20. R. Ripan, Gh. Marcu, M. Tomuș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8**, 87 (1963).
21. M. Lederer, *Progrès récents de la chromatographie*, II-e partie, Paris, 1952.

ОТДЕЛЕНИЕ La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} , И Y^{90} ОТ УРАНА ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА БУМГАЕ, ПРОПИТАННОЙ КРЕМНЕВОЛЬФРАМАТАМИ

(Резюме)

Автор продолжает исследование свойств соединений кремне-12-вольфрамовой кислоты с аммонием, цезием и таллием в качестве ионообменников по отношению к урану, лантану, стронцию и иттрию. Установлены условия отделения хроматографией на бумаге, пропитанной этими соединениями урана, от La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} и Y^{90} , а также Sr^{90} от Y^{90} , элюцией с HNO_3 различных концентраций (0,1—1,0 M). Соединение кремне-12 вольфрамовой кислоты с аммонием оказалось наиболее подходящим как в случае отделения урана от La^{140} , Eu^{152} , Sr^{90} и Y^{90} , так и в случае отделения Sr^{90} от Y^{90} элюцией с HNO_3 0,1 M. Этот метод оказался лучше всех обыкновенных хроматографических методов сокращением длительности элюции от 4—6 часов до 1—1,5 часов. В данных, условиях, также хорошим отделением изучаемых соединений.

SEPARATION OF La¹⁴⁰, Eu¹⁵², Sr⁹⁰ and Y⁹⁰ FROM URANIUM BY
CHROMATHOGRAPHY ON PAPER IMPREGNATED WITH SILICOTUNGSTATES

(S u m m a r y)

The author studies in continuation the properties of the compounds of the silico-12-tungstic acid with ammonium, cesium and thallium ions as ion exchangers against uranium, lanthanum, europium, strontium and yttrium. There were determined the conditions for separation by chromathography on paper impregnated with these compounds of uranium from La¹⁴⁰, Eu¹⁵², Sr⁹⁰ and Y⁹⁰ as well as of Sr⁹⁰ from Y⁹⁰ by eluation with HNO₃ of various concentrations (0.1 - 1.0 M). The compound of silico-12-tungstic acid with ammonium proved to be the most suitable both for the separation of uranium from La¹⁴⁰, Eu¹⁵², Sr⁹⁰ and Y⁹⁰, as well as for the separation of Sr⁹⁰ from Y⁹⁰ by eluation with HNO₃ 0.1 M. Since it reduces the time of eluation from 4- 6 hours to 1 - 1.5 hours and gives a clear separation of the compounds being studied, the method proved to be superior to all usual chromathographic methods.

RECENZII

John T. Stock, **Amperometric Titrations**. Interscience Publ., New York, 1965. 730 pagini.

Titrările amperometrice sînt metode volumetrice la care punctul de echivalență se sesizează prin determinarea curentului ce trece prin sistem în cursul titrării, în condiții potențiostatice. Metoda inițiată de H e y r o v s k y și B e r e z i e k y (titrarea bariului cu sulfat, 1929) și denumită inițial titrare polarometrică (M a j e r, 1936) datorită simplității și rapidității a găsit o aplicație crescîndă mai ales în ultimii 25 de ani la dozarea unui număr foarte mare de substanțe anorganice și organice. Paralel s-au elaborat aspectele teoretice ale metodei, s-a clarificat locul ei printre metodele electrochimice (metodă potențiostatică) și s-a definitivat denumirea rațională (titrare amperometrică, K o l t h o f f și P a n 1939).

Pînă în ultima vreme amperometria a fost expusă numai legat de polarografie, în capitole sau tratate care prezentau metoda polarografică. Prima lucrare care tratează exclusiv metode amperometrice este cartea lui O. A. S o n g h i n a (Amperometriceskoe polarometriceskoe titrovanie v analize mineralnovo siriia, Moscova, 1957), care potrivit titlului se rezumă numai la sisteme anorganice cu importanță în analiza minereurilor.

Lipsa acută a unei monografii cuprinzătoare simțită din ce în ce mai mult dispăre acum prin apariția monografiei profesorului J.T.S t o c k de la Universitatea Connecticut din S.U.A. publicată în seria „Chemical Analysis” editată de P.J.E l v i n g și I.M.K o l t h o f f (volumul XX). Lucrarea este o sinteză competentă a literaturii pînă octombrie 1963, ea prezintă foarte clar și concis, la un nivel științific ridicat, atât problemele teoretice, cît și cele practice ale titrărilor amperometrice insistînd în egală măsură asupra sistemelor anorganice și organice.

Primele 10 capitole care formează partea I a cărții (179 pagini) tratează principiile teoretice, aparatul și tehnica generală a titrărilor, problema curentilor limită obținuți cu diferiți microelectrozi precum și metodele stabilirii punctului de echivalență. Restul monografiei conține expunerea detaliată a metodelor de titrare grupate pe două tipuri de reacții, de combinare (partea a II-a) și de oxido-reducere (partea a III-a). Acest material, împărțit în 34 de capitole, este grupat după criterii diferite, fie după natura titrantului, fie după proprietățile substanței de dozat, fie după alte considerente. Pornind din faptul că sistemele de electrozi utilizate la titrări amperometrice se pot folosi și în cazurile cînd excitarea se face prin curent (constant sau alternativ) autorul include și tratarea metodelor bipotențiometrice iar în unele cazuri se expun și unele metode care nici nu sînt titrimetrice (dozări bazate pe reacții catalitice prin determinarea relației curent-timp). Lipsa unei grupări sistematice a materialului precum și a unei delimitări precise între titrări amperometrice și potențiometrice duce la unele confuzii și inconsecvențe în clasificarea metodelor prezentate. Aceste deficiențe de ordin redacțional nu scad din valoarea și însemnătatea monografiei: ea este o prețioasă sursă de informații pentru chimiștii analiști, un valoros stimulent pentru aplicarea în practică și dezvoltarea acestor metode exacte și foarte simple. Lucrarea este dedicată colegilor autorului „care rămîn prietenii mei chiar cînd avem păreri diferite”.

LADISLAU KÉKÉDY

(Intrat în redacție la 13 noiembrie 1967)

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI
Str. M. Kogălniceanu 1, CLUJ (Republica Socialistă România)

NUMERE APĂRUTE — ВЫШЕДШИЕ НОМЕРА
NUMEROS PARUS — ISSUED NUMBERS —
ERSCHIENENE NUMMERN

1956

BULETINUL UNIVERSITĂȚILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţe sociale,
vol. I, nr. 1—2
A KOLOZSVARI BABEŞ ÉS BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMÉNYEI, társadalomtudo-
mányi sorozat, I. évfolyam, 1—2. szám

1957

BULETINUL UNIVERSITĂȚILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţele
naturii, vol. II, nr. 1—2
A KOLOZSVARI BABEŞ ÉS BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMÉNYEI, természettudo-
mányi sorozat, II. évfolyam, 1—2. szám

1958

STUDIA UNIVERSITATUM VICTOR BABEŞ ET BOLYAI, Tomus III

Nr. 1, Series III Fasciculus 1, Philosophia
Nr. 2, Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
Nr. 3, Series I Fasciculus 1, Mathematica
Nr. 4, Series I Fasciculus 2, Chemia
Nr. 5, Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
Nr. 6, Series IV Fasciculus 1, Philologia
Nr. 7, Series II Fasciculus 2, Biologia
Nr. 8, Series IV Fasciculus 2, Historia

1959

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Physica
Series I Fasciculus 2, Chemia
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
Series II Fasciculus 2, Biologia
Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia
Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
Series IV Fasciculus 1, Historia
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1960

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica
Series I Fasciculus 2, Chemia
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
Series II Fasciculus 2, Biologia

Series III Fasciculus 1, Philosophia et Oeconomica
 Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
 Series IV Fasciculus 1, Historia
 Series IV Fasciculus 2, Philologia

1961

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica
 Series I Fasciculus 2, Chemia
 Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
 Series II Fasciculus 2, Biologia
 Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia
 Series III Fasciculus 2, Oeconomica et Iurisprudentia
 Series IV Fasciculus 1, Historia
 Series IV Fasciculus 2, Philologia

1962, 1963, 1964, 1965

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1
 Series Mathematica—Physica, fasciculus 2
 Series Chemia, fasciculus 1
 Series Chemia, fasciculus 2
 Series Geologia—Geographia, fasciculus 1
 Series Geologia—Geographia, fasciculus 2
 Series Biologia, fasciculus 1
 Series Biologia, fasciculus 2
 Series Philosophia et Oeconomica
 Series Psychologia—Paedagogia
 Series Iurisprudentia
 Series Historia, fasciculus 1
 Series Historia, fasciculus 2
 Series Philologia, fasciculus 1
 Series Philologia, fasciculus 2

1966, 1967

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1
 Series Mathematica—Physica, fasciculus 2
 Series Chemia, fasciculus 1
 Series Chemia, fasciculus 2
 Series Geologia—Geographia, fasciculus 1
 Series Geologia—Geographia, fasciculus 2
 Series Biologia, fasciculus 1
 Series Biologia, fasciculus 2
 Series Philosophia
 Series Oeconomica
 Series Psychologia—Paedagogia
 Series Iurisprudentia
 Series Historia, fasciculus 1
 Series Historia, fasciculus 2
 Series Philologia, fasciculus 1
 Series Philologia, fasciculus 2

E R A T A

<i>Pag.</i>	<i>Rînd</i>	<i>In loc de:</i>	<i>Se va citi:</i>
19	6 de jos	$\text{Na H}_2\text{PnO}_3\text{n}$	$\text{Na}_n \text{H}_2\text{PnO}_3\text{n}$
43	Fig. 4	fracțiunea IV	fracțiunea V
44	Fig. 5	fracțiunea V	fracțiunea IV
99	Legendele figurilor 2 și 3 se inversează între ele		
100	Legendele figurilor 6 și 7 se inversează între ele		
118	1 de jos	2OH^-	OH^-
125	Tabel 2	$\text{M}+\text{P}$	$\frac{1}{2} (\text{M}+\text{P})$

43870