

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1968

C L U J

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. C. DAICOVICIU

**REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Prof. N. LASCU, acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. I. URSU, membru
corespondent al Academiei**

**COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. I. CĂDARIU, prof. C. LITEANU, prof.
GH. MARCU (redactor responsabil), prof. C. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei,
prof. A. POP, lector E. VARGHA (secretar de redacție)**



PRAECLARISSIMO AC DOCTISSIMO VIRO
CONSTANTINO DAICOVICIU
DACORVM ET ROMANORVM ANTIQVITATVM
SINGVLARI MENTIS ACIE INVESTIGATORI
MAGISTRO INCOMPARABILI
ALMAE MATRIS NAPOCENSIS
RECTORI MAGNIFICO
CIVI IN REPUBLICA PRAESTANTISSIMO
SEPTVAGENARIO
COLLEGAE DISCIPVLI AMICI



STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

Redacția: Str. M. Kogălniceanu 1, CLUJ • Telefon 226 19

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

I. CĂDARIU, T. GOINA, L. BOCANICIU, Complecși ai cationilor trivalenți cu hidroxiacizi organici (XXVIII). Cercetări interferometrice asupra aluminocitratilor • Комплексы трёхвалентных катионов с органическими гидроксикислотами (XXVIII). Интерферометрические исследования алуминоцитратов. • Complex of Trivalent Cations with Organic Hydroxy Acids (XXVIII). Interferometric Investigations on Aluminocitrates	5
E. FELSZEGHY, E. STOICOVICI, L. LITERAT, P. KRÖBL, M. ILIEȘ, L. NAGY, Contribuțiuni la studiul argilelor coloidale din România (VIII). Bentonita de la Ciugud (Jud. Alba) • К исследованию коллоидных глин Румынии (VIII). Bentonит местности Чугуд (Уезд Алба). • Contributions à l'étude des argiles colloïdales de Roumanie (VIII). La bentonite de Ciugud (département d'Alba)	9
I. GĂNESCU, D. OPRESCU, Contribuții la chimia acidului hexatiocianatocromic (VII). Dozarea piramidonului sub formă de complecși tiocianatocromici • К химии гексатиоцианатохромовой кислоты (VII). Определение пирамидона в виде тиоцианатохромовых комплексов. • Contributions à la chimie de l'acide hexathiocyanato-chromique (VII). Le dosage du pyramidon sous la forme de complexes thiocyanato-chromiques	19
Acad. R. RIPAN, GR. TĂUTU, Determinarea bromatometrică a acidului ascorbic (II). Utilizarea 2,6-diclorfenol-indofenolului ca indicator redox • Броматометрическое определение аскорбиновой кислоты (II). Использование 2,6-дихлорфенол-индофенола как редоксного индикатора • Bromatometric Determination of Ascorbic Acid (II). Use of 2,6-Dichlorphenolindophenol as Redox Indicator	23
E. CORDOȘ, L. TRICA, O metodă de analiză prin cromatografie de gaze a sistemului SO ₂ -CO ₂ -Cl ₂ -aer • Газо-хроматографический метод анализа системы SO ₂ -CO ₂ -Cl ₂ -воздух. • Méthode d'analyse du système SO ₂ -CO ₂ -Cl ₂ -air à l'aide de la chromatographie des gaz	27
Acad. R. RIPAN, GH. VERICEANU, Determinarea produsului de solubilitate al unor seleniți pe cale conductometrică • Определение продукта растворимости некоторых селенитов кондуктометрическим путем. • Détermination du produit de solubilité de certaines sélénites par voie conductométrique	31

- C. LITEANU, I. AL. CRIȘAN, M. MARIAN, Metode rapide de analiză (XI). Determinarea fotometrică a urmelor de fier din produse clorosodice ● Скоростные методы анализа (X). Фотометрическое определение следов железа в хлоросодных продуктах. ● Méthodes rapides d'analyse (XI). Détermination photométrique des traces de fer dans les produits chlorosodiques 39
- C. LITEANU, I. AL. CRIȘAN, N. COPREANU, L. BADINȘCHI, Determinarea complexometrică a amestecurilor de cationi (VI). Determinarea cuprului, zincului și cadmiului ● Комплексометрическое определение смесей катионов (VI). Определение меди, цинка и кадмия. ● Détermination complexométrique des mélanges de cations (VI). Détermination du cuivre, du zinc et du cadmium 43
- A. SILBERG, Z. FRENKEL, Contribuții la studiul tiazolilor (XXI). Sinteze de noi derivați 2-(p-clorfenilamino-) și 2-(p-clorfenil-tiazolici) ● К исследованию тиазолов (XXI). Синтезы новых 2-(п-хлорфениламино)- и 2-(п-хлорфенил)-тиазоловых производных. ● Contributions to the Study of Thiazoles (XXI). Syntheses of New Derivatives of 2-(p-chlorophenylamino)- and 2-(p-chlorophenyl)-Thiazoles 47
- Akad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, L. SZOTYORI, Schnelle volumetrische Methode für die Bestimmung der alicyclischen α -Dioxime ● O metodă volumetrică rapidă pentru dozarea α -dioximelor aliciclice ● Скоростной volumетрический метод определения алициклических α -диоксимов. 53
- A. SOÓ, CS. VÁRHELYI, A. SIPOS, Über die α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXIV). Papier- und dünn-schichtchromatographische Untersuchung einiger Kobalt(III)-Dioximchelate ● Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XXIV). Studiu cromatografic pe hirtie și pe strat subțire asupra unor chelați dioximin-cobaltici ● O α -диоксиматах переходных металлов (XXIV). Хроматографическое исследование на бумаге и тонком слое некоторых диоксиминикобальтовых хелатов 57
- L. KÉKÉDY, F. MAKKAY, A. DRÁGOI, Chronopotentiometric Study of Pretreatment Effects on Graphite Electrodes ● Studiul cronopotențiomtric al efectului de pretreatment la electrozul de grafit ● Хронопотенциометрическое исследование эффекта предварительной обработки графитового электрода 63
- Z. ANDREI, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organice (XXIX). Contribuții la studiul potențiomtric al feriglicolaților și feritartraților în mediu acid ● Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXIX). К потенциометрическому исследованию ферриглицолятов и ферритарtratoв в кислой среде. ● Complexes of Trivalent Metals with Organic Hydroxy Acids. (XXIX). Contributions to Potentiometric Study of Ferriglycolates and Ferritartrates in Acid Medium 71
- O. HOROWITZ, I. ZSAKÓ, Molecular Orbital Calculation of Hammett's ρ Constant for 2-X-Phenylthiazole-4-Carboxylic Acids ● Calculul constantei Hammett ρ cu ajutorul metodei orbitalelor moleculare pentru acizii 2-X-feniltiazol-4-carboxilici ● Вычисление константы Гаммета ρ методом молекулярных орбиталей для 2-X-фенилтиазол-4-карбоновых кислот 79
- M. IONESCU, C. MAKKAY, Formarea și comportarea oxazolidonelor-(4) (V). Scindarea ciclului oxazolidonic-(4) 2,5-disubstituit în mediu acid ● Образование и поведение оксазолидонов (4) (V). Расщепление 2,5-двухзамещенного оксазолидонового-(4) цикла в кислой среде ● Formation et comportement des oxazolidons(4) (V). Scindement du cycle oxazolidonique(4) 2,5-disubstitué en milieu acide 89
- M. IONESCU, M. RUSE, M. MĂRIE, Acțiunea p-nitrozodimetilanilinei asupra acidului piruvic și a derivaților săi (IV) ● Действие п-нитрозодиметиланилина на пировиноградную кислоту и её производные (IV) ● Action of p-Nitrosodimethylaniline on Pyruvic Acid and its Derivatives (IV) 95
- E. CHIFU, I. ALBU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (VIII). Măsurători de debit ● О поверхностной подвижности растворов поверхностно-активных веществ (VIII). Измерения дебита ● Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (VIII). Mesurages de débit 99

- GH. MARCU, AL. BOTAR, Studiul formării compușilor de uraniu și a unor elemente însoțitoare în mediu de formaldoxină prin electroforeză pe hirtie (I). Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} ● Исследование образования соединений урана и некоторых сопровождающих элементов в среде формальдоксима путём электрофореза на бумаге (I). Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ● On the Formation of Uranium Compounds and of some Accompanying Elements in Formaldoxime, by Paper Electrophoresis (I). Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} 111
- Acad. R. RIPAN, A. ȘUTEU, Studiu radiocromatografic asupra stabilității acidului $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ în soluție apoasă ● Радиохроматографическое исследование устойчивости $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ в водном растворе ● Recherche radiochromatographique de la stabilité du $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ en solution aqueuse 117
- V. FĂRCĂȘAN, I. BALÁZS, Derivați ai furanului (VII). 2,2'-[α,α' -Furilen]-bis-benziazol ● Производные фурана (VII). 2,2'-[$\alpha\alpha'$ -фурилен]-бис-бензтиазол. ● Dérivés du furane (VII). Le 2,2'-[α,α' -furylène]-bis-benzthiazol 123
- I. AL. CRIȘAN, P. TĂNASE, Determinarea cadmiului(II) cu EDTA în prezență de eriocrom roșu B ● Определение кадмия(II) при помощи ЭДТА в присутствии красного эриохрома B. ● Determination of Cadmium(II) with EDTA in Presence of Eriochrome Red B 129
- Z. ANDREI, A. BARTEȘ, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXX). Cercetări spectrofotometrice asupra fericitraților ● Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXX). Спектрофотометрические исследования феррицитратов. ● Complexes of Trivalent Metals with Organic Hydroxy Acids (XXX). Spectrophotometric Investigations on Ferricitrates 131
- Acad. R. RIPAN, GH. VERICEANU, Micrometoda cronometrică pentru dozarea seleniului ● Хронометрический микрометод определения селена ● La microméthode chronométrique pour le dosage du sélénium 141
- C. STANISAV, Dozarea iodometrică a apei oxigenate în prezența fierului(III) ● Йодометрическое определение перекиси водорода в присутствии железа(III) ● Dosage iodométrique de l'eau oxygénée en présence de Fe(III)
- Recenzii ● Рецензии ● Books ● Les livres parus ● Bücherbesprechung
- Les complexes en chimie analytique (Complecși în chimia analitică) (CS. VĂRHEI,VI) 151

COMPLECȘI AI CATIONILOR TRIVALENȚI CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XXVIII)

Cercetări interferometrice asupra aluminocitraților

de

ION CĂDARIU, TEODOR GOINA și LUCIA BOCANICIU

Reacția ionului de aluminiu cu citratul de sodiu în mediu apos a fost studiată pînă acum prin mai multe metode fizico-chimice [1, 2, 3], de pe urma cărora se aprecia formarea unui complex solubil în raportul 1 Ci : 1 Al, deși stoechiometria de reacție în unele cazuri se evidențiază a fi diferită de 1:1.

În lucrarea de față ne-am propus să cercetăm această reacție pe cale interferometrică, atît prin metoda seriilor izomolare a lui J o b [4] cît și după varianta amestecurilor de soluții care au identică tocmai proprietatea urmărită. Formarea complecșilor iese atunci în evidență în mod direct. Ultima metodă a fost folosită în cazul măsurătorilor de conductibilitate utilizînd soluții izoconductibile [5, 6], precum și în cazul măsurătorilor refractometrice, folosind soluții izorefractibile [7], obținîndu-se de fiecare dată rezultate concludente.

Pentru măsurători ne-am servit de un interferometru de tip Rayleigh-Haber-Lowe, de construcție sovietică, cu scara totală a tamburului șurubului micrometric cuprinsă între 200—3000 diviziuni, determinările făcîndu-se la temperatura mediului ambiant (22,5°C).

S-au urmărit întîi seriile izomolare de soluții apoase de AlCl_3 0,5 *M* și citrat de sodiu 0,5 *M* folosind cuvele de grosime 1 cm, păstrînd în una din cuve constant citratul de sodiu, iar în cealaltă aducînd amestecul variabil de AlCl_3 și Na_3Ci pregătite prin pipetare. Rezultatul măsurătorii este redat în fig. 1, unde în abscisă este reprezentată compoziția amestecurilor exprimată prin fracția de volum X_{AlCl_3} , iar în ordonată numărul de diviziuni *N*, cu care trebuie să rotim tamburul aparatului, pentru a aduce franja centrală în poziția inițială (curba *a*). Totodată am reprezentat și curba abaterilor de la aditivitate, exprimată prin diferențele pe verticală între curba experimentală și dreapta punctată ce unește extremele. Aceasta trece printr-un maxim situat în jurul raportului 1 Al : 1 Citrat (curba *b*). Aspectul curbei rămîne același și în cazul soluțiilor de concentrații 0,1 *M* (fig. 2), cînd s-a folosit o cuvă de grosime 2 cm, respectiv 0,05 *M* (fig. 3), în care caz am folosit o cuvă cu grosime de 4 cm.

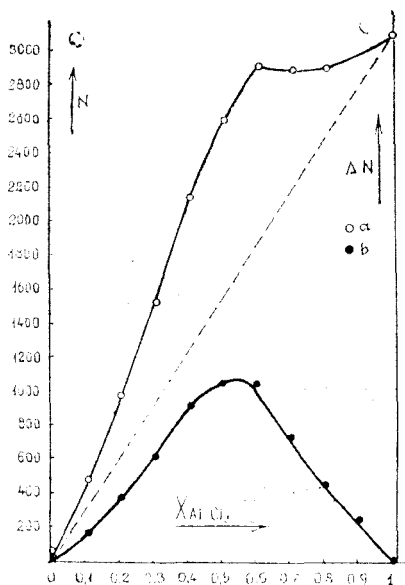


Fig. 1. Serie izomolară de AlCl_3 $0,5M$ - Na_3Ci $0,5M$. a = curba experimentală b = curba diferențelor.

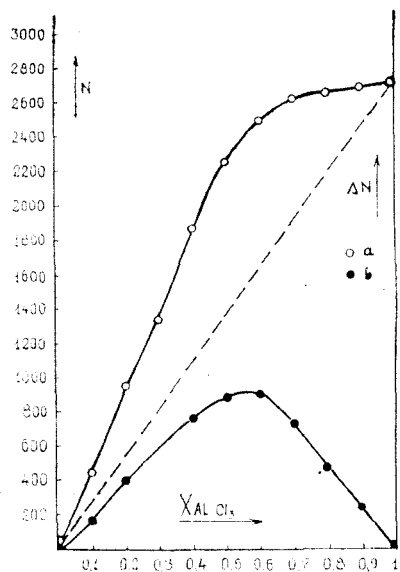


Fig. 2. Serie izomolară de AlCl_3 $0,1M$ - Na_3Ci $0,1M$. a = curba experimentală b = curba diferențelor.

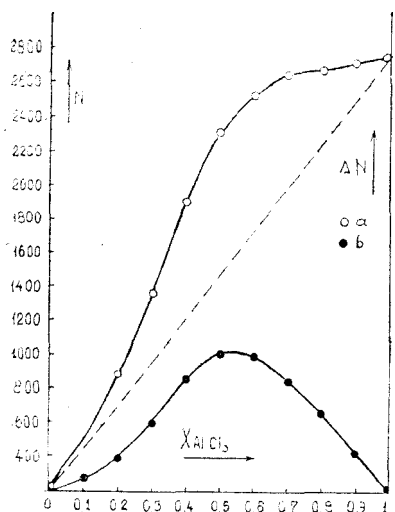


Fig. 3. Serie izomolară de AlCl_3 $0,05M$ - Na_3Ci $0,05M$. a = curba experimentală b = curba diferențelor.

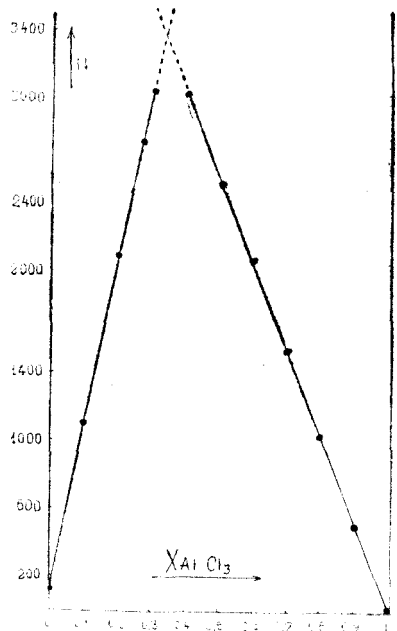


Fig. 4. Serie izorefractabilă de AlCl_3 $0,5M$ - Na_3Ci $0,245M$. Poziția maximumului la raportul 1:1.

Trecînd apoi la măsurătorile pe soluții cu proprietatea de măsurat identică, am preparat soluții izorefractibile, folosindu-ne pentru orientare de un refractometru Abbé. Prin încercări repetate am găsit raportul de diluție pentru care soluțiile reactante aveau același indice de refracție. Astfel am ajuns să stabilim că pentru o soluție de AlCl_3 0,5 M era necesar să diluăm citratul de sodiu pînă la 0,245 M. Cu aceste soluții am preparat o serie continuă de volum constant, pipetînd volume adecvate din cele două soluții și am măsurat la interferometru direct abaterea față de aditivitate care este indicată printr-o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Rezultatul este reprezentat în fig. 4, fiind cît se poate de concludent: se obține o variație perfect liniară de o parte și de alta a maximumului, care se situează exact la valoarea 1 Citrat : 1 Al. S-au folosit cuve cu grosime de 2 cm, la temperatura mediului ambiant ($22,5^\circ\text{C}$). Menționăm că dacă se folosește acid citric, nu se înregistrează practic nici o abatere de la aditivitate, iar cu citrat monosodic doar o abatere neînsemnată, cu un maxim tot la raportul 1:1.

În cazul sistemului izorefractibil AlCl_3 0,25 M — Na_2HCl 0,133 M, obținem de asemeni o abatere maximă de la aditivitate tot pentru raportul 1 Citrat : 1 Al (fig. 5). Măsurătorile s-au făcut în cuva de grosime 1 cm, iar ca etalon s-a păstrat soluția de AlCl_3 . Rezultatul rămîne neschimbat și dacă folosim etalon soluția de citrat disodic așa cum se vede în fig. 6, unde s-a reprezentat cazul soluțiilor izorefractibile de AlCl_3 0,47 M — Na_2HCl 0,25 M, folosind la măsurători o cuvă de grosime 2 cm. Urmărind și de data aceasta reacția citratului de sodiu cu aluminat alcalin, nu am putut surprinde nici o abatere de la aditivitate, nici în seriile izomolare, nici în cele izorefractibile. Ajungem astfel și pe această cale la un rezultat similar cu cel obținut anterior [3].

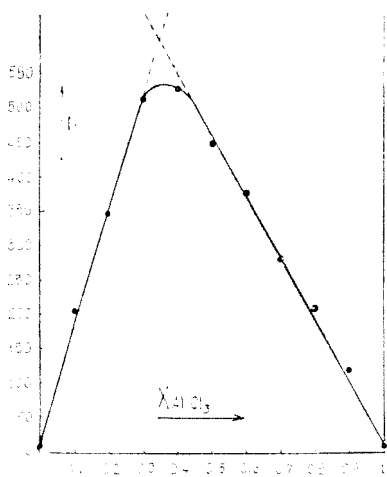


Fig. 5. Serie izorefractibilă de AlCl_3 0,25 M — Na_2HCl 0,133 M. Poziția maximumului la raportul 1:1.

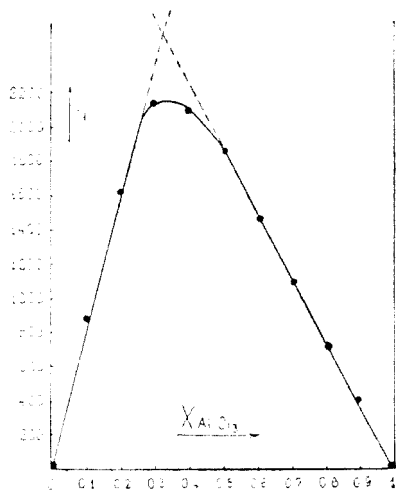


Fig. 6. Serie izorefractibilă de AlCl_3 0,47 M — Na_2HCl 0,25 M. Poziția maximumului la raportul 1:1.

Din cele de mai sus reiese că în amestecurile aluminocitrică se poate decela pe cale refractometrică un singur compus 1 Al : 1 Ci. Este interesant că Lanford și Quinan [8] ajung la o concluzie similară pentru amestecuri feri-citrică, dar pe bază de măsurători spectrofotometrice.

În general, metoda refractometrică de decelare a complexilor în soluție nu se bucură de o prea bună apreciere, din cauza slabei precizii cu care se determină diferența Δn a indicilor de refracție cu refractometrul. Folosind însă determinările interferometrice, mult mai sensibile, apariția unei combinații complexe se decelază destul de ușor. Detecția este cu deosebire netă prin procedeul, recomandat de primul dintre noi, de a amesteca soluții având aceeași valoare a mărimii urmărite (aici indicele de refracție). În acest caz o reacție între parteneri este semnalată adesea prin abaateri care iau chiar forma unui vîrf ascuțit, astfel încît raportul soechiometric este reperat în mod precis.

Este brept că pe această cale nu se pot determina deocamdată și constantele de stabilitate

(Intrat în redacție la 14 iunie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădariu și T. Goina, *Studia Univ. Babeș—Bolyai (Cluj)*, Chem. **6**, (2), 25 (1961).
2. I. Cădariu, T. Goina și L. Oniciu, *Studia Univ. Babeș—Bolyai (Cluj)*, Chem. **7**, (2), 81 (1962).
3. I. Cădariu, T. Goina, *Studia Univ. Babeș—Bolyai (Cluj)*, Chem. **8**, (2), 27 (1963).
4. P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).
5. T. Goina, *Studiu fizico-chimic asupra reacției aluminiului cu hidroacizii organici*, Cluj, 1961. (Disertație.)
6. T. Goina, I. Ristea, *Studia Univ. Babeș—Bolyai (Cluj)*, Chem., **10**, (1), 69 (1965).
7. H. Bednar, *Studiu fizico-chimic asupra echilibrului dintre ionul de fier trivalent și anionul tartric*. Cluj, 1963. (Disertație.)
8. C. E. Lanford și J. R. Quinon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2900 (1948).

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXVIII)

Интерферометрические исследования алюминоцитратов

(Резюме)

Авторы возобновляют при помощи интерферометрического метода исследование реакции иона алюминия с лимоннокислым анионом, нейтрализованным в различных степенях и производят измерения в водной среде как на сериях изомолярных растворов, так и по собственному варианту, на смесях растворов с идентичным коэффициентом преломления (изопреломляемые смеси).

Последний вариант позволяет очень явное обнаружение образования растворимого соединения 1 цитрат: 1 Al особенно в реакции с нейтральным цитратом натрия.

COMPLEXES OF TRIVALENT CATIONS WITH ORGANIC HYDROXY ACIDS (XXVIII)

Interferometric Investigations on Aluminocitrates

(Summary)

In this paper it is reported on the investigation of the aluminum citrate complex formation by the interferometric method. Determinations were made on aqueous isomolar solution series and also on mixtures of isorefractible solutions, according to a method proposed by one of the authors (I.C.).

The last variant permits a very sensitive detection of a 1:1 Aluminum Citrate complex in solution, particularly if neutral sodium citrate is used.

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL ARGILELOR COLOIDALE
DIN ROMÂNIA (VIII)

Bentonita de la Ciugud (jud. Alba)

de

EDMOND FELSZEGHY, EUGEN STOICOVICI, LIVIU LITERAT, PAUL KRÖBL,
MARIA ILIEȘ și LADISLAU NAGY

Bentonita de la Ciugud (jud. Alba), descrisă prima dată de R. Grengg, și G. Weissenberger [1], a luat naștere prin dezagregarea unor tufuri și liparite vulcanice. Materialul valorificat industrial de Întreprinderea de industrie locală „Horia” din Alba-Iulia, are aspectul unei roci compacte, cu înfățișarea pămîntoasă, unuroasă la pipăit, de culoare verzuie în stare uscată. Absoarbe cu ușurință apa și are o bună capacitate de gonflare, transformîndu-se într-o pastă și apoi într-o barbotină foarte fină.

Pe acest material au fost efectuate următoarele determinări: *analiza granulometrică; analiza mineralogică și chimică pe fracțiuni granulometrice; analiza termogravimetrică în domeniul temperaturilor de 20°C și 1000°C; adsorbția vaporilor de benzen pe fracțiuni granulometrice și evaluarea suprafețelor specifice respective.*

1. **Analiza granulometrică.** Materialul eliberat, prin tratare cu H_2O_2 pe baie de apă, de substanțele organice (prezente în cantitate apreciabilă), a fost supus la cernere umedă pe sitele de 2 mm și 0,2 mm. Restul materialului a fost dispersat într-o soluție centimolară de amoniac și apoi separat prin analiza de sedimentare după Atterberg în fracțiuni granulometrice cu diametrul aparent variabil între limitele: 0,2 mm, 0,02 mm, 0,002 mm și mai mic ca 0,002 mm. Rezultatul analizei este arătat în tab. 1.

Tabel 1

Compoziția granulometrică		Conținut procentual
Fracțiunea granulometrică	Diametrul aparent	
Notată cu		
I	peste 2 mm	0,30
II	2 mm — 0,20 mm	0,60
III	0,20 — 0,02 mm	40,00
IV	0,02 — 0,002 mm	35,00
V	sub 0,002 mm	18,00
Pierderi și substanțe organice		6,10

Se constată un conținut ridicat de particule grosiere și mijlocii (fracțiunile III și IV reprezentînd la un loc 75% din masa materialului), un conținut apreciabil (18%) de particule mai mici ca 0,002 mm (V) și un conținut scăzut de fragmente mai mari ca 0,2 mm (I și II), a căror cantitate mică nu jenează la anumite aplicații practice.

2. **Analiza mineralogică.** La microscop, proba brută din materialul de la Ciugud se prezintă ca un agregat de cristale microlitice și criptocristaline lamelare sau granulare, de *sericit*, *illit* și *montmorillonit*, constituind masa fundamen-

tală a rocii, care prin umezire se umflă și se dezagregă. Textura este compactă ca urmare a compoziției argiloase-calcaroase și a gradului înalt de dispersie caracteristic mineralelor componente.

Montmorillonitul se prezintă ca un agregat criptocristalin cu culori de interferență cenușii-gălbui. *Illitul*, formînd agregate criptocristaline pînă la microlitice lamelare și culori de interferențe vii, rezultă prin hidroliza *muscovitului* și *sericitului*, prezenți sub formă de lamele rare cu birefringentă mijlocie. *Feldspatul plagioclaz*, cu macle polisintetice și clivaj, este complet alterat și transformat și el pseudo-morfi în montorillonit-illit. *Cloritul* criptocristalin, formînd pigmentul verzui al bentonitei de la Ciugud, este produs de alterare parțială a *piroxenului* granular.

În rocă mai sînt prezenți: *calcit*, sub forma unor granule fine din criptocristale sau din microlite, sau sub forma unor concrețiuni calcaroase de culoare albă, dure, fără capacitate de gonflare; *biotit* lamelar, pleocroic, în curs de cloritizare și limonitizare; *limonit* - în agregate concreționare, sau adsorbit pelicular la suprafața celorlalte minerale sub formă de pigment brun - și *cuarț* mai abundent în fracțiunea mijlocie și cea grosieră.

Fracțiunile de granulație diferită au o compoziție mineralogică asemănătoare, doar proporția de calcit și limonit par puțin crescute în fracțiunea fină V (mai mică ca 0,002 mm), respectiv muscovitul, cuarțul și piroxenui sînt prezenți în concentrație puțin mai mare în fracțiunea grosieră III (0,2 - 0,02 mm). În rest, cele trei fracțiuni III, IV și V diferă numai prin acțiunea de cimentare de grade diferite a componentului calcitic asupra montmorillonitului și asupra celorlalți componenți, variabili între limite apropiate în fracțiunile examinate.

Din cele arătate rezultă că *roca de la Ciugud este o argilă bentonitică marnosă (calcaroasă)*.

3. **Compoziția chimică elementară** a fracțiunilor granulometrice III, IV și V (grosieră, mijlocie și fină) este arătată în tab. 2 pentru substanța cu umiditate higroscopică și pentru cea lipsită de umiditate.

Tabel 2

Compoziția chimică pe fracțiuni granulometrice

Formula chimică	% în fracțiunea cu umiditate higroscopică			% în materia uscată a fracțiunii		
	III	IV	V	III	IV	V
SiO ₂	55,23	51,56	51,15	61,60	58,48	57,64
Al ₂ O ₃	17,30	19,58	19,15	19,29	22,17	21,19
Fe ₂ O ₃	4,08	4,37	4,68	4,55	4,95	5,15
CaO	3,18	2,95	4,30	3,55	3,34	4,74
MgO	1,86	2,13	2,28	2,07	2,41	2,51
S	0,07	0,07	0,12	0,08	0,08	0,13
P.C.	16,30	17,29	16,50	6,65	6,33	8,16
Umiditate*	10,34	11,70	9,20	—	—	—
CO ₂ **	2,27	2,01	3,01	2,53	2,28	3,32

* și **: din pierderile la calcinare, P.C.
Metalele alcaline nu au fost determinate.

Datele prezentate confirmă rezultatul analizei mineralogice remarcîndu-se prin raportul molecular $r = \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 > 4$, apropiat de cel găsit la montmorillonitul pur: $r = 4[1,2,3]$, cu mai mult cuarț liber în fracțiunile III și IV (mijlocie și grosieră) și cu conținut crescut de Fe₂O₃ și CO₂ în fracțiunea fină V, în concordanță cu conținutul mai bogat în limonit și în calcit.

4. **Analiza termică.** Au fost înregistrate *curbele termogravimetrice (TG) și termoderivate (TGD)*, în intervalul de temperaturi 20°C - 1000°C cu dispozitivul descris de L. Erdely, F. Paulik și J. Paulik [4], prin încălzire în aer, cu creșterea temperaturii cu 10°C pe minut. Ca grafice de reper au fost înregistrate diagramele termice TG și TGD ale caolinului „imperial” de Zettitz, ale fracțiunii montmorillonitice din bentonita de la Valca Chioarului și ale illitului de la Füzérvadvány din R.P.U., studiat și de alți autori [5, 6]. Acestea și curbele termice TG și TGD ale fracțiunilor granulometrice III, IV și V sînt reprezentate în fig. 1-6.

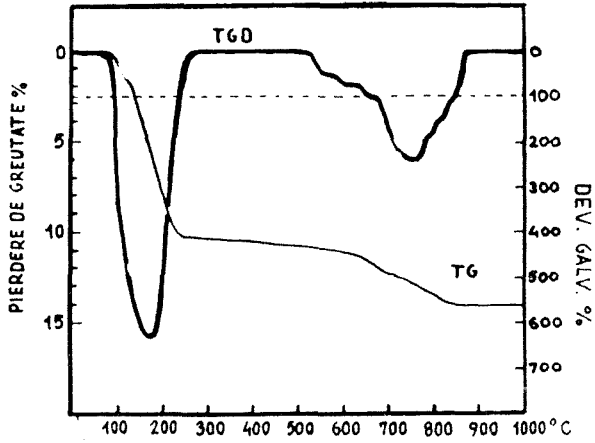


Fig. 1. Curbele termice TG și TGD pentru caolin de Zetlitz „imperial” (R.C.S.).

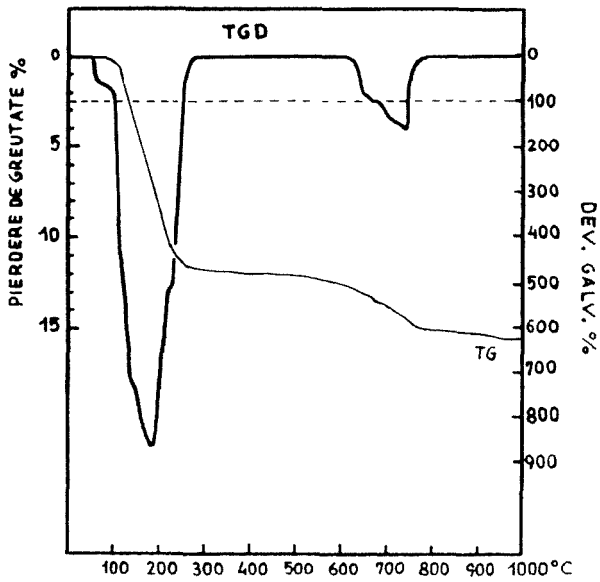


Fig. 2. Curbele termice TG și TGD pentru montmorillonit din bentonita de la Valea Chioarului.

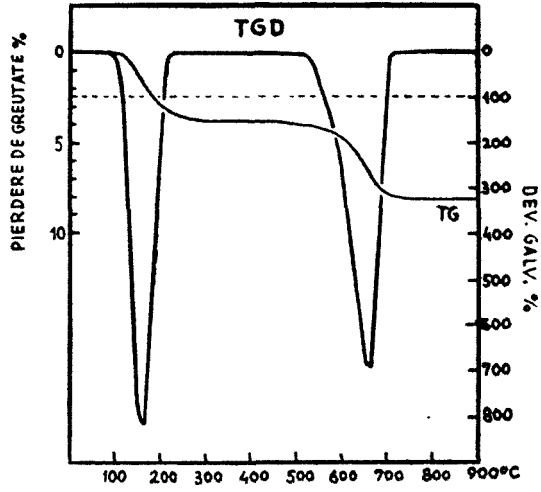


Fig. 3. Curbele termice TG și TGD pentru illit de la Füzérradvány (R.P.U.).

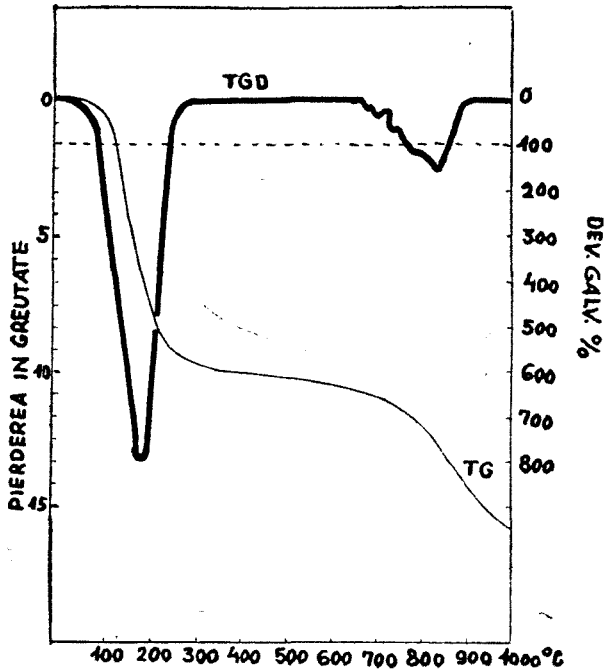


Fig. 4. Curbele termice TG și TGD pentru bentonita de la Ciugud, fracțiunea III (0,2–0,02 mm).

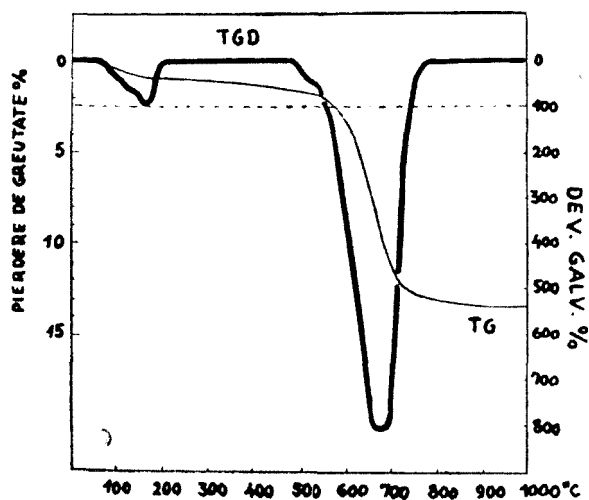


Fig. 5. Curbele termice TG și TGD pentru bentonita de la Ciugud, fracțiunea IV (0,02–0,002 mm).

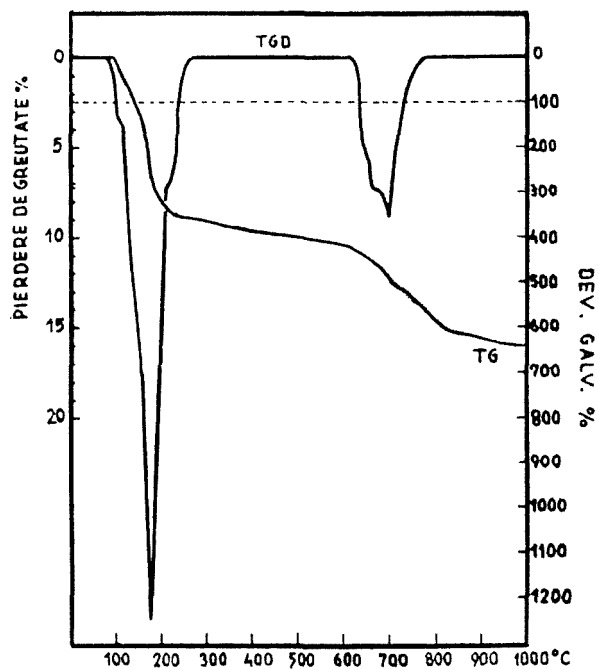
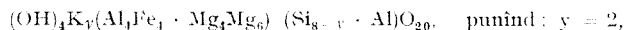


Fig. 6. Curbele termice TG și RGD pentru bentonita de la Ciugud, fracțiunea V (sub 0,002 mm).

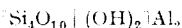
Se evidențiază prezența montmorillonitului prin eliminarea masivă de apă higroscopică în intervalul: 20°C--200°C și prin eliminarea până la 850°C a apei de constituție, cu un maxim de deshidratare la 700°C--720°C (întilnit și la alte bentonite) [3].

S-a presupus că deshidratarea illitului începe la 530°C, cea a sericitului se suprapune cu întregul domeniu al maximumului, iar peste 850°C (în cazul fracțiunii fine, V, începând chiar la 750°C) deshidratarea este interferată de descompunerea termică a calcitului. Între 300°C și 530°C a fost eliminată apa din limonit și au fost distruse ultimele resturi de substanțe organice.

Din conținutul de MgO al fracțiunilor, ținând cont de formula dată pentru illit de Grim [7



s-a calculat - în cifre rotunjite - un conținut de 5% respectiv 6% și 6,5% illit în fracțiunile III, IV și V în ordinea enumerării. Apa de constituție a illitului a fost scăzută din pierderea de greutate între 530° și 850°C, pentru a se determina apa de constituție eliminată din montmorillonit și din sericitul masei fundamentale. Din valorile obținute (2,80% /III/, 2,89% /IV/ și 30,5 /V/) ținând cont de formula chimică a montmorillonitului



(și exprimind în montmorillonit și sericit) s-a calculat un conținut de 56% montmorillonit cu sericit în fracțiunea grosieră III (0,2--0,02 mm), de 58% în fracțiunea mijlocie IV (0,02 -- 0,002 mm) și de 61% în fracțiunea fină V (sub 0,002 mm). Acestor valori le corespund procentajele respective de 62%, 65% și 67% în materialul fracțiunilor lipsite de umiditate, și un conținut mediu de 53% montmorillonit cu sericit în roca cu umiditate naturală (cu fragmente mai mari și cu impurități organice), respectiv de 60% în materia uscată a roci. În toate fracțiunile montmorillonitul este prezent în concentrații apreciabile mai mari decât sericitul. Conținutul procentual pe componente mineralogice este arătat în tab. 3.

Tabel 3

Analiza termogravimetrică-mineralogică pe fracțiuni

Componenți chimici și mineralogici	% în fracțiunea cu umiditate higroscopică			% în materia uscată a fracțiunii		
	III	IV	V	III	IV	V
Umiditate higroscopică*	10,39	11,70	9,20	--	--	--
P.C. între 300--530°C (Subst. org. apă din limonit, sericit etc.)*	0,47	0,45	0,91	0,53	0,51	1,00
P.C. între 530 și 750 ~ 850°C (H ₂ O din montmorill., illit, sericit)*	2,97	3,08	3,25	3,31	3,48	3,55
Illit**	5,00	5,50	6,00	5,50	6,00	6,50
H ₂ O de constituție din illit**	0,17	1,19	0,20	0,19	0,21	0,22
H ₂ O de constituție din montmoril- lonit-sericit**	2,80	2,89	3,05	3,12	3,27	3,33
Montmorillonit (cu sericit)**	56,00	58,00	61,00	62,00	65,50	67,00
SiO ₂ (determinat prin analiză chimică)*	55,23	51,56	51,15	61,60	58,48	57,64
SiO ₂ din montmorillonit și illit**	39,00	40,50	42,75	43,60	45,90	47,00
SiO ₂ liber și din alți silicați**	14,20	11,10	8,40	18,00	12,60	11,00
Limonit liber și echivalent cu alți compuși de fier**	4,50	4,90	5,20	5,00	5,50	5,70
Calcit**	5,10	4,60	6,80	5,70	5,20	7,00

* = Valori determinate direct prin analiză chimică sau termogravimetrică, reproduse întocmai.

** = Valori deduse prin calcul stoichiometric din date de analiză (date în cifre rotunjite).

5. **Proprietățile sorbante** au fost studiate pe izotermele de desorbție ale benzenului de pe fracțiunile III, IV și V, după metoda lui G. N i a c [8]. Valorile obținute sînt date în tab. 4, 5, 6 și în fig. 7, 8.

Tabel 4

Desorbția benzenului pe fracțiunea III
(0.2 - 0.02 mm): linearizare BET

Nr. crt.	x	p/p ₀	Benzenul adsorbit g/g	y	$\frac{x}{m(1-x)}$
1	1.000		0,0310		
2	0,977		0,1150		
3	0,987		0,0986		
4	0,950		0,0830		
5	0,920		0,0670		
6	0,805		0,0510		
7	0,617		0,0350		46,0
8	0,254		0,0191		17,8
9	0,212		0,0096		2,8
10	0,092		0,0032		31,6

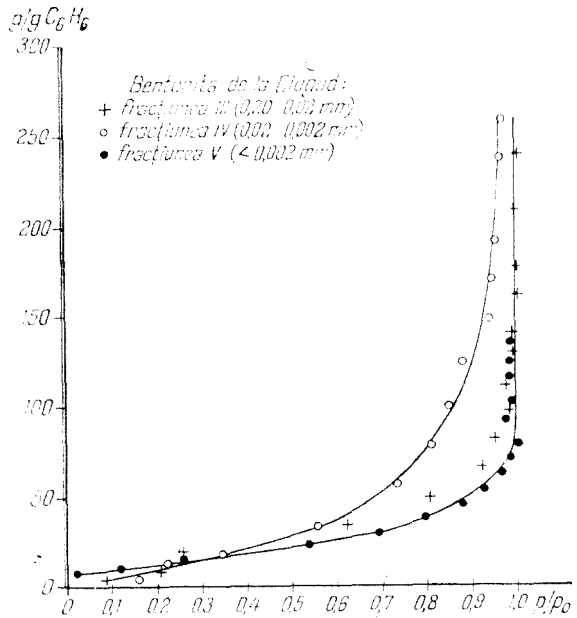


Fig. 7. Izotermele de desorbție ale benzenului pe bentonita de la Ciugud, fracțiunile III, IV, V.

Tabel 5

Desorbția benzenului pe fracțiunea IV
(0.02 - 0.002 mm): linearizare BET

Nr. crt.	x	p/p ₀	Benzenul adsorbit g/g	y	$\frac{x}{m(1-x)}$
1	1.000		0,2830		
11	0,735		0,0576		
12	0,558		0,0352		
13	0,345		0,0194		27,1
14	0,216		0,0126		21,9
15	0,162		0,0036		5,4

Tabel 6

Desorbția benzenului pe fracțiunea V
(< 0.002 mm): linearizare BET

Nr. crt.	x	p/p ₀	Benzenul adsorbit g/g	y	$\frac{x}{m(1-x)}$
1	1,005		0,0785		
7	0,662		0,0324		
8	0,535		0,0246		46,80
9	0,255		0,0169		20,20
10	0,115		0,0123		10,56
11	0,028		0,0093		3,08

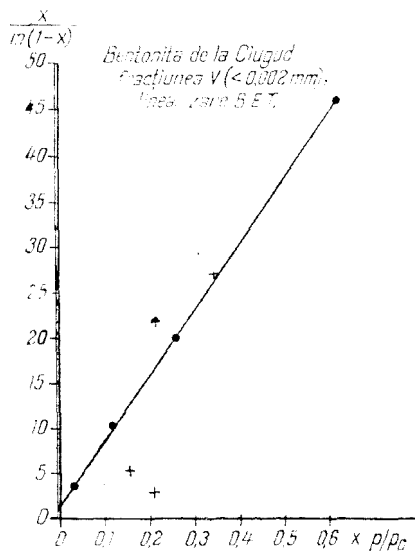


Fig. 8. Linearizarea BET pentru izotermele de desorbție ale benzenului pe bentonita de la Ciugud, fracțiunea V (sub 0,002 mm).

În tabele, pentru coeficientul $y = x/m(1-x)$ aplicat în linearizarea BET a izotermelor de desorbție [9, 10] valorile apar numai pentru presiunile relative $x = p/p_0$ cuprinse între 0,05 și 0,35, limite ale domeniului de valabilitate a teoriei BET și numai pentru punctele de pe izoterme care interesează la calculul suprafețelor specifice. Dar și valorile netrecute în tabele sînt reprezentate în diagramele din fig. 7.

Aspectul izotermelor de desorbție reflectă o comportare foarte asemănătoare a fracțiunilor argiloase din bentonita de la Ciugud. La fracțiunile 0,2—0,02 mm și la cea cu particule mai mici ca 0,002 mm izotermele de desorbție practic coincid, numai la fracțiunea 0,02 mm—0,002 mm izoterma este puțin mai deplasată în domeniul presiunilor relativ superioare lui 0,6. Totuși în domeniul de presiuni relativ mici (sub 0,4) unde, conform teoriei BET, are loc realizarea stratului monomolecular, cele trei fracțiuni coincid, ceea ce denotă valori practic egale pentru suprafețele specifice.

Suprafața specifică pentru fracțiunea, sub 0,002 mm calculată după metoda BET (figura 8) a dat o valoare de 50 m²/g. Prin urmare bentonita studiată se pretează în primul rînd la utilizări bazate pe proprietățile ei tensioactive și de gonflare și apare justificată activarea în vederea unor utilizări practice.

Concluzii. Argila bentonitică marnoasă de la Ciugud, cu bună capacitate de gonflare la umezire, conține într-o distribuire granulometrică destul de uniformă granule cu dimensiunile cuprinse între 0,2 — 0,02 mm, 0,02 — 0,002 mm și mai mici ca 0,002 mm, cu puține granule de 0,2 — 2 mm și fragmente mai mari ca 2 mm — compoziție granulometrică avantajoasă din punctul de vedere al aplicațiilor practice. Aceste fracțiuni granulometrice, compactizate cu componentul calcitic al roci, au o compoziție mineralogică asemănătoare. Ele conțin ca minerale accesorii limonit (concreționar sau adsorbit pe ceilalți componenți), muscovit și biotit (lamelari), piroxen granular, clorit (constituind pigmentul verde al roci) și feldspat complet dezagregat în montmorillonit și illit. Masa fundamentală argiloasă a roci este formată din montmorillonit (reprezentînd cca 50% din masa materialului), illit și sericit (conținuți în proporție mai mică); este prezent în cantități apreciabile (mai ales în fracțiunea grosieră) și cuarțul liber.

Analiza (conform teoriei BET) a izotermelor de desorbție a benzenului pe fracțiunile studiate arată că ele au suprafețe specifice apropiate, de cca 50 m²/g, fiind justificată activarea în vederea aplicațiilor care apelează la puterea de adsorbție.

(Intrat în redacție la 2 martie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Grengg, *Tonindustrie Ztg.*, Berlin, **21**, nr. 61, 62, 64 (1940).
2. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulcsár, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici, *Inst. politehnic Cluj, Lucr. științifice*, **1**, 31 (1958); **2**, 145; 159 (1959).
3. E. Felszeghy, M. Ilieș, L. Literat, L. Nagy și E. Stoicovici, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **4**, [2], 175 (1959); aceiași și I. Soos, *ibidem*, **7**, [1], 87 (1962); aceiași și P. Kröbl, *ibidem*, **8**, [2], 95 (1963); **12** [2] 41 [1967].
4. *Ungarische Patent-Anmeldung*, 2251/F.A. — 417 (1957).
5. T. Takáts și Boros J.-né, *Epitőanyag*, **14**, nr. 1, 16 (1962).
6. E. Stoicovici, N. Ciontea, M. Cristian, G. Cristian și R. Weingartner, *Stud. și cerc. de geol.—geogr.*, Acad. R.P.R. Cluj, **8**, 303 (1957).
7. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*. Mc. Graw Hill, New York—London—Toronto, 1953.
8. G. Niac, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **3**[2], 77 (1958).
9. M. Dubinin, *Zhur. fiz. khim.*, **30**, 1652; 1840 (1956).
10. E. Felszeghy și E. Literat, *Inst. politehnic Cluj, Lucr. științifice*, **2**, 171 (1959).

К ИССЛЕДОВАНИЮ КОЛЛОИДНЫХ ГЛИН РУМЫНИИ (VIII)

Бентонит местности Чугуд (Уезд Алба)

(Резюме)

Мергелисто-известковая бентонитовая глина местности Чугуд, имеющая хорошие способности набухания при увлажнении, содержит в пропорции 1% отрывки с размерами между 2 мм и 0,2 мм, 75% гранул 0,2—0,02 мм и 0,02—0,002 мм и 18% частиц с кажущимся диаметром менее 0,002 мм. Все гранулометрические фракции имеют как основную массу смесь монтмориллонита (представляющую 50% массы материала в условиях шахтной влажности) и небольших количеств иллита и серицита скреплённых кальцитом. В качестве побочных материалов порода содержит лимонит, мусковит, биотит, пироксен, хлорит и фельдшпат, полностью разложенный в монтмориллонит и иллит. Все фракции с диаметром менее 0,2 мм имеют специфическую поверхность, близкую к 50 м²/г, причём активация оправдана в случае практического применения. Данные, сообщённые авторами, вытекают из химического, микроскопического и термогравиметрического анализов и из десорбционных изотерм бензола на фракциях неактивированного материала.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES ARGILES COLLOÏDALES DE ROUMANIE (VIII)

La bentonite de Ciugud (département d'Alba)

(Résumé)

L'argile bentonitique marneuse-calcaire de Ciugud, à bonne capacité de gonflement à l'état humecté, contient dans une proportion de 1% des fragments de dimensions variant entre 2 mm et 0,2 mm, 75% granules de 0,2 à 0,02 mm et de 0,02 à 0,002 mm, ainsi que 18% de particules à un diamètre apparemment plus petit que 0,002 mm. Toutes les fractions granulométriques ont comme masse fondamentale un mélange de montmorillonite (représentant 50% de la masse du matériel à humidité de mine) et de petites quantités d'illite et sérícite, compactisées avec de la calcite. En tant que minéraux accessoires la roche contient de la limonite, muscovite, biotite, pyroxène, chlorite et du feldspath complètement désagrégé en montmorillonite et illite. Toutes les fractions ayant un diamètre plus petit que 0,2 mm, ont la surface spécifique de près de 50 mp/g, leur activation étant justifiée dans quelques cas d'utilisation pratique. Les données qu'on communique ici, ressortent des analyses chimique, microscopique, thermogravimétrique et des isothermes de désorption du benzène sur les fractions du matériel non-activé.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA ACIDULUI HEXATIOCIANATOCROMIC (VII)*

Dozarea piramidonului sub formă de complecși tiocianatocromici

de

ION GĂNESCU și DIDINA OPRESCU

Dintre tiocianato-cromiați, sarea lui Reinecke a căpătat o importanță deosebită în special în analiza metalelor, aliajelor și în analiza alcaloizilor [1—5].

Școala lui P. S p a c u [6—10] a elaborat o serie de metode colorimetrice și gravimetrice pentru dozarea unor medicamente cu schelete heterociclice (derivați ai acridinei etc.) sub formă de hexatiocianato-cromiați.

Complecșii analogi sării lui Reinecke au proprietăți favorabile de a forma săruri greu solubile cu metale, metal-amine, precum și cu N-baze organice, și din acest motiv ne oferă posibilități largi de aplicare în analiza chimică.

Noi am făcut un studiu comparativ asupra dozării piramidonului sub formă de diferite combinațiuni tiocianato-cromice.

Dozarea piramidonului. Pentru identificarea și determinarea piramidonului (dimetil-amino-fenil-dimetil-pirazolină) în preparatele medicamentoase s-au descris mai multe metode volumetrice, colorimetrice și gravimetrice [11—12], precum și refractometrice [13], acidimetrice [14].

Metodele complexonometrice capătă o importanță crescîndă și în acest domeniu [15—17]. Dat fiind că aminele heterociclice formează combinații cristaline, greu solubile în apă cu tiocianato-cromiații, am încercat instituirea unor metode noi gravimetrice pentru dozarea piramidonului sub formă de săruri ale anionilor $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]^-$, precum și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]^-$.

În mediu de acid clorhidric piramidonul formează săruri greu solubile cu următoarele compoziții :

$\text{Pyr}_3 \cdot \text{H}_3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (cristale violacee)

$\text{Pyr} \cdot \text{H} [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$ (substanță microcristalină de culoare roșu-violacee)

$\text{Pyr} \cdot \text{H} [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]$ (substanță microcristalină de culoare roșu-violacee)

Toate cele trei substanțe precipită cantitativ într-un exces de reactiv. Tiocianato-complecșii de crom ai piramidonului sînt stabili pînă la 150—180°C și din acest motiv pot fi uscați în etuvă la 105° timp de 2—3 ore. Acești derivați

* Lucrarea a fost efectuată la Catedra de chimie anorganică și face parte din teza de doctorat a lui Ion Gănescu. Nota VI: I. Gănescu, Cs. Várhegyi, „Rev. Roumaine Chim.” (sub tipar).

Tabel 1

Dozarea gravimetrică a piramidonului sub formă de
 $\text{Pyr}_3\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot f = 0,6325$

Pyr. luat în lucru mg	mg $\text{Pyr}_3\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ găsit	Pyr. găsit mg	Eroarea	
			mg	%
10	16,00	10,12	+ 0,12	1,2
25	40,40	25,30	+ 0,30	1,2
50	79,40	50,22	+ 0,22	0,44
100	158,00	99,93	- 0,07	0,07

Tabel 2

Dozarea gravimetrică a piramidonului cu
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ sub formă de Cr_2O_3

Cantitatea Pyr. luat în lucru mg	Greutatea Cr_2O_3 găsit mg	Cantita- tea Pyr. găsit mg	Eroarea	
			mg	%
10	1,10	10,04	+ 0,04	+ 0,40
20	2,20	20,08	+ 0,08	+ 0,40
35	3,80	34,70	- 0,30	- 0,85
75	8,20	74,87	- 0,13	- 0,17

Tabel 3

Dozarea gravimetrică a piramidonului sub formă de
 $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2] \cdot f = 0,3291$

Pyr. luat în lucru mg	mg $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$	Pyr. găsit mg	Eroarea	
			mg	%
10	30,60	10,07	+ 0,07	+ 0,70
20	61,00	20,07	+ 0,07	+ 0,35
35	106,60	35,08	+ 0,08	+ 0,22
75	228,00	75,03	+ 0,03	+ 0,04
100	303,80	99,98	- 0,02	- 0,02

Tabel 4

Dozarea gravimetrică a piramidonului sub formă de
 $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2] \cdot f = 0,3165$

Pyr. luat în lucru mg	mg $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]$	Pyr. găsit mg	Eroarea	
			mg	%
10	31,60	10,00	0,00	0
20	73,00	19,94	- 0,06	- 0,30
35	111,00	35,13	+ 0,13	+ 0,37
75	237,00	75,01	+ 0,01	+ 0,012
100	316,00	100,01	+ 0,01	+ 0,01

ai piramidonului pot fi cîn-
 țăriți și sub formă de oxid
 verde de crom, după o cal-
 cinare prealabilă la 650 -
 -700°.

Însă factorul gravime-
 tric în acest caz este mare,
 ceea ce are un efect nega-
 tiv asupra preciziei deter-
 minărilor.

Dacă piramidonul se
 cîntărește sub formă de
 complecși tiocianato-cromi-
 ci, atunci factorii gravime-
 trici au următoarele valori :

$$\frac{3\text{Pyr}}{\text{Pyr}_3 \cdot \text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]} = 0,6325$$

$$\frac{\text{Pyr}}{\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]}$$

$$= 0,3291$$

$$\frac{\text{Pyr}}{\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]}$$

$$= 0,3165$$

Din compararea acestor
 valori reiese clar, că
 dintre toți tiocianato-cro-
 miații analogii sării lui Rei-
 necke sînt cei mai indi-
 cați pentru dozarea pira-
 midonului,

a) Dozarea piramidonului
 sub formă de $\text{Pyr}_3 \cdot \text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Metoda A. Se dizolvă piramidonul
 (10-100 mg) în 26 ml apă, se
 adaugă 5 ml acid clorhidric con-
 centrat, iar apoi se amestecă cu
 20 ml de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ 4%. Preci-
 pită în scurt timp o substanță
 cristalină de culoare violacee. Du-
 pă o ședere de 15 minute pe un
 creuzet filtrant G_4 se filtrează,
 se spală de 3-4 ori cu 10-15 ml
 apă, apoi se usucă în etuvă la
 105°C timp de 2-3 ore. Rezul-
 tatele determinării sînt trecute
 în tabelul 1.

Metoda B. Precipitatul se filtrează pe o hirtie de filtru cu bandă albastră, se spală de 3–4 ori cu apă și se calcinează într-un creuzet de porțelan la 600–700°C. Rezultatele determinării sînt trecute în tabelul 2.

b) **Dozarea piramidonului sub formă de tetratiocianatodiamin-cromiați:** $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$ sau $\text{Pyr} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]$ *Metoda A.* Se dizolvă piramidonul (10–100 mg) în 25–30 ml apă, se adaugă 5 ml acid clorhidric concentrat, apoi se amestecă cu 30 ml $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$ 3% în etanol (1:4), respectiv cu 30 ml $\text{p-toluidin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]$ 3% în etanol (1:3). Se separă în scurt timp sarea de piramidoniu sub formă de precipitat microcristalin de culoare roșu-vioacee. Se filtrează după o ședere de 15–20 minute pe un creuzet filtrant G₃, se spală cu etanol (1:5) de mai multe ori pînă cînd filtratul devine incolor. Se usucă la 105°C timp de 3 ore.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelele 3 și 4.

Metoda B. Precipitatul se filtrează pe o hirtie de filtru cu bandă albastră, se spală cu etanol (1:5) și se calcinează într-un creuzet de porțelan la 600–700°C. Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelele 5 și 6.

Tabel 5

Dozarea piramidonului cu $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$ sub formă de Cr_2O_3

Cantitatea pyr. luat în lucru mg	Greutatea Cr_2O_3 găsit mg	Cantitatea Pyr. găsit mg	Eroarea mg
10	3,30	10,04	+0,04
20	6,60	20,08	+0,08
35	11,50	34,99	-0,01
75	24,70	75,16	+0,16
100	32,90	100,11	+0,11

Tabel 6

Dozarea piramidonului cu p-toluidin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]$ sub formă de Cr_2O_3

Cantitatea Pyr. luat în lucru mg	Greutatea Cr_2O_3 găsit mg	Cantitatea Pyr. găsit mg	Eroarea	
			%	mg
10	3,30	10,04	+0,04	+0,4
20	6,60	20,08	+0,08	+0,4
35	11,30	35,28	+0,28	+0,80
75	24,70	75,16	+0,16	+0,21
100	32,90	100,11	+0,11	+0,11

Din datele trecute în tabelele 1–6 reiese clar că determinarea sub formă de complecși analogi sării lui Reinecke este mai precisă decît dozarea sub formă de hexatiocianato-cromiați.

Pe lângă metodele gravimetrice descrise mai sus, se pot elabora și metode colorimetrice pentru dozarea piramidonului, deoarece tiocianato-cromiații piramidonului sînt intens colorați și se dizolvă ușor în unii solvenți polari ca acetona, dimetil-formamida etc.

Curbele de etalonare pot fi luate direct cu ajutorul $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilin})_2]$ etc., deoarece piramidonul nu influențează culoarea reactivilor.

Urmează să fie examinată posibilitatea dozării piramidonului sub aceste forme în prezența altor medicamente, care îl însoțesc în preparatele farmaceutice.

(Intrat în redacție la 11 aprilie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Mahr, Z. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).
2. J. V. Dubsky, A. Okac și B. Okac, Z. analyt. Chem. **98**, 184 (1934).
3. J. V. Dubsky și E. Wagenhoffer, Chem. Öbzor. **15**, 217 (1940).
4. L. Bagbanli, Izv. AN Azerb.SSR, **1**, 35 (1952).
5. L. Bagbanli, Izv. AN Azerb.SSR, **12**, 459 (1956).
6. P. Spacu și C. Iancu, Anal. Ști. Univ. „C. I. Parhon” București, **20**, 59 (1958).
7. P. Spacu și C. Iancu, Anal. Ști. Univ. „C. I. Parhon” București, **20**, 63 (1958).

8. P. Spacu și C. Iancu-Costin, Anal. Ști. Univ. „C. I. Parhon” București, **41**, 31 (1963).
9. P. Spacu și C. Costin, Anal. Ști. Univ. București, **13** (1) 19 (1964).
10. P. Spacu și E. Antonescu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. **8**, 73 (1960).
11. J. Celechovsky și D. Svobodova, Ceskoslov. Farmac. **8**, 380 (1959).
12. M. Hadicka și K. Havorka, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland, **100**, 3 (1961).
13. J. Wardecka, Acta Polon. Pharmaz. **16**, 453 (1959).
14. L. Buda, Gyógyszerészet, **4**, 217 (1960).
15. G. Helmstädter, Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **29**, 91 (1959).
16. J. Dick, Studii și Cercetări, Timișoara, Ser. Șt. Chim. **5**, 10 (1958).
17. J. Dick și J. Ristici, Studii și Cercetări, Timișoara, Ser. Șt. Chim. **9**, 47 (1959).

К ХИМИИ ГЕКСАТИОЦИАНАТОХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ (VII)

Определение пирамидона в виде тиоцианатохромовых комплексов

(Резюме)

Разработаны новые гравиметрические методы определения пирамидона (диметиламинофенил-диметилпиразолон) в виде солей тиоцианатохромовых кислот: $H_3[Cr(NCS)_6]$, $H[Cr(\text{анилин})_2(NCS)_4]$ и $H[Cr(\text{п-толуидин})_2(NCS)_4]$, а именно $(Pyr)_3 \cdot H_3[Cr(NCS)_6]$, $Pyr \cdot H[Cr(\text{анилин})_2(NCS)_4]$, а также $Pyr \cdot H[Cr(\text{п-толуидин})_2(NCS)_4]$. Пробы были взвешены после предварительного высушивания в сушильном шкафу при 120° в течение 2—3 часов, или в виде Cr_2O_3 после кальцинации при 700° .

Методы можно применять для определения количества 10—100 мг пирамидона в фармацевтических препаратах, чистого или и в присутствии антипирина.

CONTRIBUTIONS A LA CHIMIE DE L'ACIDE HEXATHIOCYANATO-CHROMIQUE (VII)

Le dosage du pyramidon sous la forme de complexes thiocyanatochromiques

(Résumé)

On a élaboré de nouvelles méthodes gravimétriques pour le dosage du pyramidon (diméthyl-amino-phényl-diméthyl-pyrazoline) sous la forme de sels des acides thiocyanato-chromiques: $H_3[Cr(NCS)_6]$, $H[Cr(\text{aniline})_2(NCS)_4]$ et $H[Cr(\text{p-toluidine})_2(NCS)_4]$ notamment, $(Pyr)_3 \cdot H_3[Cr(NCS)_6]$, $Pyr \cdot H[Cr(\text{aniline})_2(NCS)_4]$, ainsi que $Pyr \cdot H[Cr(\text{p-toluidine})_2(NCS)_4]$. Les épreuves ont été mesurées après séchage préalable à l'étuve de 120° durant 2—3 heures, ou bien sous la forme de Cr_2O_3 après calcination à 700° .

Ces méthodes peuvent être appliquées au dosage de quantités de 10—100 mg de pyramidon pour produits pharmaceutiques, seules ou en présence d'antipyrine.

DETERMINAREA BROMATOMETRICĂ A ACIDULUI ASCORBIC (II)

Utilizarea 2,6-diclorfenol-indofenolului ca indicator redox

de

acad. RALUCA RIPAN și GRIGORE TĂUTU

În lucrarea de față a fost studiată posibilitatea utilizării 2,6-diclorfenol-indofenolului drept indicator redox reversibil și fără consum de reactiv, în determinarea bromatometrică a acidului ascorbic. Acest indicator a fost utilizat în determinările ascorbimetrice indirecte ale diferiților oxidanți [2—8] și la fel în titrările acido-bazice [9]. Proprietățile redox ale 2,6-diclorfenol-indofenolului sînt bine cunoscute și studiate [10—11].

2,6-diclorfenol-indofenolul, sub acțiunea acidului ascorbic, trece în 2,6-diclorfenol-dihidroindofenol, culoarea trecînd de la albastru violet la incolor. În titrarea acidului ascorbic cu bromat la punctul de echivalență, excesul de bromat oxidează 2,6-diclorfenol-dihidroindofenolul la 2,6-diclorfenol-indofenol, culoarea trecînd de la incolor la violet. Dacă se continuă adaosul de bromat, 2,6-diclorfenol-indofenol este degradat ireversibil în produși incolori. În determinarea bromatometrică a acidului ascorbic poate fi folosit atît virajul de la incolor la violet, cît și virajul de la violet la galben-pal.

Partea experimentală.

Reactivi:

- Soluție 0,1 n de acid ascorbic. Titrul stabilit cu iodat de potasiu.
- Soluție 0,1 n de bromat de potasiu.
- Soluția indicatorului obținută prin dizolvarea a 0,1 g de 2,6-diclorfenol-indofenol în 100 ml apă.

Soluția indicatorului poate fi folosită timp de trei săptămîni. Poate fi preparat și un amestec de 2,6-diclorfenol-indofenol solid cu clorură de sodiu solidă în proporție de 1:1000.

- Acid clorhidric p.a. ($d = 1,19$).
- Acid clorhidric 4 n.

Modul de lucru. La 10—25 ml soluție 0,1 n de acid ascorbic, se adaugă acid clorhidric ($d = 1,19$), astfel ca normalitatea soluției să fie între 1,5—2 n (se adaugă 5—7 ml HCl conc.). Se adaugă apoi 3—4 picături din soluția indicatorului și se titrează cu soluție 0,1 n de bromat de potasiu pînă la trecerea culorii de la incolor la violet persistent. Dacă se mai adaugă încă o picătură de soluție de bromat de potasiu, culoarea violetă dispăre, datorită degradării oxidative a indicatorului, rezultînd produși incolori.

Titrarea acidului ascorbic cu bromat de potasiu, în prezența 2,6-diclorfenol-indofenolului se poate face și cu soluții mai diluate. Astfel diluția soluției de

Tabel 1

Titrare acidului ascorbic cu bromat de potasiu

ml acid ascorbic		Diferența ml	Eroare %
luat	găsit		
0,1 n			
20,22	20,16	-0,06	-0,3
25,27	25,24	-0,03	-0,12
21,44	21,50	+0,06	+0,30
26,80	26,84	+0,04	+0,16
17,32	17,32	0,00	0,00
0,01 n			
10,00	9,99	-0,01	-0,10
20,01	19,99	-0,02	-0,10
25,01	25,02	+0,01	+0,04
0,005 n			
20,08	20,05	-0,03	-0,15
20,08	20,12	+0,04	+0,20

— Diluția soluției de bromat de potasiu folosit pentru titrare poate merge pînă la $5 \cdot 10^{-3}n$.

bromat de potasiu poate merge pînă la $5 \cdot 10^{-3}n$ (0,44 mg/ml acid ascorbic) fără ca precizia determinărilor să scadă.

Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabelul 1.

Concluzii. — Determinarea bromatometrică, în soluție de acid clorhidric de concentrație 2 n, în prezența 2,6-diclorfenol-indofenolului ca indicator redox reversibil și fără consum de reactiv, se poate face cu o precizie de $\pm 0,30\%$.

— Pentru indicarea sfîrșitului titrării pot fi utilizate două trepte de oxidare ale 2,6-diclorfenol-indofenolului. Astfel la punctul de echivalență are loc oxidarea 2,6-diclorfenol-dihidroindofenolului la 2,6-diclorfenol-indofenol, virajul avînd loc de la incolor la violet. În continuare sub acțiunea bromatului 2,6-diclorfenol-indofenolul se degradează trecînd în produși incolori.

— Indicarea sfîrșitului titrării se face fără consum de reactiv.

(Intrat în redacție la 13 iunie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, C. Tăutu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **9** (2), 107 (1964).
2. E. Ruzicka, Coll. Czech. Chem. Comm. **29** (9), 2244 (1964).
3. L. Erdey, G. Svehla, Z. Analyt. Chem. **136**, 6 (1958).
4. L. Erdey, G. Svehla, L. Koltay, Analyt. Chim. Acta **28**, 388 (1963).
5. L. Erdey, H. Khalifa, G. Svehla, Analyt. Chim. Acta, **32**, 88 (1965).
6. L. Erdey, G. Svehla, L. Koltay, Analyt. Chim. Acta, **27**, 363 (1962).
7. L. Erdey, G. Svehla, L. Koltay, Analyt. Chim. Acta, **27**, 164; 498 (1962)
8. G. Svehla, L. Koltay, L. Erdey, Analyt. Chim. Acta **29**, 442 (1963).
9. K. Eröss, G. Svehla, L. Erdey, Analyt. Chim. Acta **30**, 246 (1964).
10. W. M. Clark, H. D. Gibbs, W. L. Hall, *Studies on Oxidation Reduction*. III. Treas. Dept. U. S. Public Health Service, Washington, 1928.
11. D. H. Gibbs, B. Cohen, E. K. Cannan, *Studies on Oxidation Reduction*, VII. Washington, 1928.

БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ (II)

Использование 2,6-дихлорфенол-индофенола как редоксного индикатора

(Резюме)

Изучена возможность использования 2,6-дихлорфенол-индофенола как реверсивного редоксного индикатора без расхода реактива, при броматометрическом определении аскорбиновой кислоты. Точность метода $\pm 0,45\%$.

BROMATOMETRIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID (II)

Use of 2,6-Dichlorphenol-indophenol as Redox Indicator

(Summary)

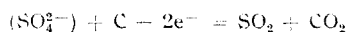
The possibility of using 2,6-dichlorphenol-indophenol as reversible redox indicator, without reagent consumption, at the bromatometric determination of the ascorbic acid has been investigated.

O METODĂ DE ANALIZĂ PRIN CROMATOGRAFIE DE GAZE A SISTEMULUI $\text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{Cl}_2 - \text{AER}$

de

EMIL CORDOȘ și LUCIA TRICA

La electroliza sulfatului de calciu în topitură de clorură de sodiu rezultă în compartimentul anodic — atunci când se utilizează electrozi de cărbune grafitat — un amestec de bioxid de sulf și bioxid de carbon [1]. Reacția anodică este următoarea



Când se depășește o intensitate de curent corespunzătoare la cca 1,2 amperi/cm² începe degajarea clorului elementar, fapt nedorit, întrucât scade randamentul în bioxid de sulf al electrolizei.

Compoziția gazelor anodice constituie un indiciu asupra mersului electrolizei și asupra randamentului de curent. Determinarea condițiilor când poate apărea clorul este de asemeni importantă, întrucât acesta constituie o limită care nu trebuie depășită. Pentru urmărirea și conducerea corectă a procesului de electroliză este necesară dozarea rapidă a gazelor anodice. Metodele chimice de determinare a amestecului de bioxid de sulf, bioxid de carbon și clor sînt puțin indicate, dat fiind timpul lung necesar pentru absorbția gazelor în reactivii respectivi. La aceasta se mai adaugă și lipsa unui lichid de închidere potrivit pentru bioxidul de sulf. Din aceste motive s-a recurs la cromatografia în fază gazoasă.

Metodele cromatografice cunoscute pentru analiza gazelor care conțin bioxid de sulf și bioxid de carbon utilizează coloane în lungime de 2 metri cu gaz purtător hidrogen sau heliu, separarea avînd loc la temperaturi de 120°C [2—5]. În aceste condiții timpul de retenție a bioxidului de sulf rămîne totuși destul de lung, circa 5 minute, iar baza maximului cromatografic este foarte întinsă, fapt care scade precizia determinărilor cantitative.

Temperatura de lucru ridicată a fost necesară în aceste cazuri din cauza utilizării unei faze staționare polare (de regulă silicagelul). Pe faze staționare polare aerul se separă bine de bioxid de carbon, dar, la temperatura camerei, bioxidul de sulf este complet reținut. Numai la temperaturi ridicate bioxidul de sulf va putea străbate coloana, dar și atunci cu timpi de retenție relativ lungi. Fazele staționare slab polare nu fixează bioxidul de sulf, îl separă bine de bioxid de carbon și aer, dar nu vor mai separa între ele aceste din urmă două gaze. Din acest motiv, în lucrarea de față s-a recurs la utilizarea aerului drept gaz purtător. În acest caz se poate utiliza o umplutură slab polară (care va da timpi de retenție foarte scurți pentru bioxidul de sulf), iar separarea bioxidului de carbon de aer nu mai este necesară, întrucît în detectorul termic aerul nu va mai da semnal. Vîrfurile cromatografice care apare se va datoră numai bioxidului de carbon.

Metodele pentru determinarea clorului în prezența bioxidului de sulf lipsesc în literatură, întrucît cele două gaze sînt considerate incompatibile. Această

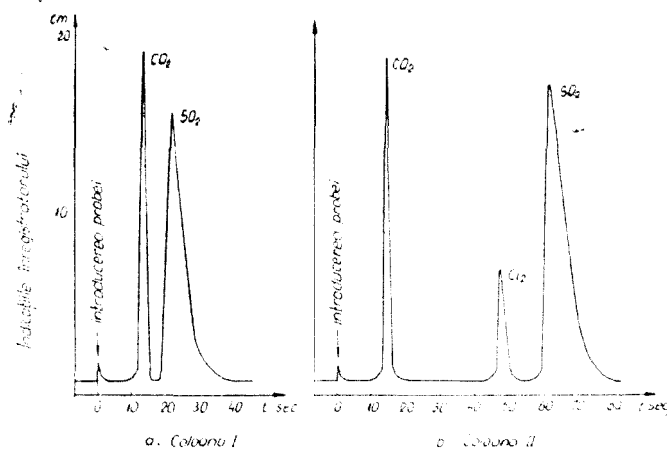


Fig. 1. a) Cromatograma sistemului SO_2 - CO_2 -aer pe coloană cu umplură de celit cu 10% ulei de silicon. b) Cromatograma sistemului SO_2 - CO_2 - Cl_2 -aer pe coloană cu umplură de celit cu 10% ulei de silicon și 1% dinonilftalat.

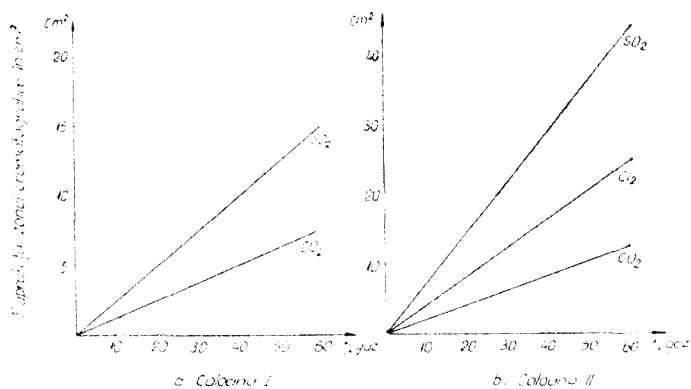


Fig. 2. Curbele de etalonare ale sistemelor SO_2 - CO_2 -aer (coloana I) și SO_2 - CO_2 - Cl_2 -aer (coloana II).

ezion, cetanul, toate îmbibate pe celit. Cele mai potrivite s-au dovedit a fi uleiul de silicon M 500 pentru coloana I și faza staționară mixtă, compusă din ulei de silicon M 500 și dinonilftalat, pentru coloana II.

Partea experimentală. Drept gaz purtător s-a utilizat aerul trecut prin vase spălătoare cu NaOH conc. și H_2SO_4 conc. cu un debit de 60 ml/minut. Cele două coloane, confecționate din sticlă au avut următoarele dimensiuni: coloana I 75 cm lungime și 4 mm diametru, iar coloana II 85 cm lungime și 4 mm diametru. Coloana I a fost umplută cu celit de granulație 0,25 - 0,30 mm uscat la 200°C și îmbibat cu 10% ulei de silicon M 500. Coloana II a avut ca fază staționară un amestec de 10% ulei de silicon M 500 și 1% dinonilftalat pe celit de aceeași granulație ca la coloana I.

În calitate de detector s-a folosit un catarometru cu fir de wolfram dublu spiralat (rezistență 1,2 ohmi), semnalul rezultat fiind înregistrat cu un înregistrator electronic cu scară de 2 mV și viteză de deplasare a hirtiei de 3600 mm/oră. Proba cu un volum de 2 ml s-a introdus în coloană printr-un sistem

incompatibilitate există numai în prezența apei. În condițiile de electroliză mai sus amintite (temperatură de peste 726°C) apa lipsește, așa că cele două gaze pot coexista fără să reacționeze.

Au fost puse la punct două coloane: una din ele, coloana I, pentru sistemul SO_2 - CO_2 -aer, iar cealaltă, coloana II, pentru sistemul SO_2 - CO_2 - Cl_2 -aer. S-a procedat astfel întrucât în condiții de electroliză mult sub tensiunea de degajare a clorului, coloana I prezintă pentru bioxidul de sulf timpi de retenție de 2-3 ori mai scurți decât coloana II. În ce privește coloana II - care în plus față de coloana I trebuie să separe și clorul, -, a avut o umplură cu o polaritate ceva mai ridicată, suficientă pentru a separa clorul de bioxid de carbon (care pe coloana I nu se separă), dar destul de scăzută pentru a nu reține bioxidul de sulf. Ca faze staționare au fost încercate uleiul de silicon M 500, uleiul de silicon M 1000, tricesilfosfatul, dinonilftalatul, uleiul de api-

de pipetă cu volum fix. Cromatogramele obținute pe fiecare din cele două coloane sînt reprezentate în fig. 1.

Timpii de retenție sînt:

Coloana I	Coloana II
CO ₂ : 13 sec.	CO ₂ : 15 sec.
SO ₂ : 21 sec.	Cl ₂ : 48 sec.
	SO ₂ : 63 sec.

Etalonarea cromatografului s-a efectuat cu gaze cu conținut cunoscut de bioxid de sulf, bioxid de carbon sau clor. Pentru probele etalon conținutul în bioxid de sulf s-a determinat prin absorbția unui volum cunoscut de gaz în soluție de I₂ n/10 urmată de retitrarea excesului de iod. Bioxidul de carbon s-a determinat din reducerea volumului probei de gaz după absorbția în hidroxid de potasiu 30%, iar clorul prin titrarea cu tiosulfat a iodului rezultat la barbotarea gazului printr-o soluție de iodură de potasiu. Suprafața maximelor cromatografice s-a calculat din produsul dintre înălțimea și lățimea la semînălțime. Curbele de etalonare (fig. 2) sînt drepte care trec prin origine.

Concluzii. S-a elaborat o metodă cromatografică de analiză a sistemelor SO₂-CO₂- aer și SO₂-CO₂-Cl₂- aer prin utilizarea unor faze staționare de celit cu 10% ulei de silicon M 500 pentru primul sistem și celit cu 10% ulei de silicon și 1% dinonilftalat pentru cel de-al doilea sistem. Drept gaz purtător s-a utilizat aerul fapt care face să nu mai fie necesară separarea aerului de bioxid de carbon, întrucît în detectorul termic va da semnal numai acesta din urmă. În acest fel se pot utiliza faze staționare slab polare pe care timpii de retenție vor fi scurți.

(Intrat în redacție la 30 iunie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, E. Cordoș, Rev. Roumaine Chim. (sub tipar).
2. R. Stasewski, Chem. Analyt. 7, 1073 (1962).
3. R. Stasewski, T. Pomowski și I. Iana, Chem. Analyt. 8, 897 (1963)
4. H. Brinkmann, Chem. Tech. 17, 168 (1965).
5. A. Hodges, Analyt. Chem. 37, 1065 (1965).

GAZO-XROMATOGRAFICĂȘKI METOD ANALIZA SISTEMY SO₂-CO₂-Cl₂-VOZDUK

(Резюме)

GAZO-XROMATOGRAFICĂȘKI METODOM BYLI PROANALIZIROVANY SISTEMY SO₂-CO₂-VOZDUK I SO₂-CO₂-Cl₂-VOZDUK. ISPOLZOVANNYE STACIONARNYE FAZY BYLI: CELIT S 10% SILIKONOVOGO MASLA M 500 DYA PЕРВОЙ СИСТЕМЫ, I CELIT S 10% SILIKONOVOGO MASLA M 500 I 1% DINONILFTALATA DYA VТОРОЙ. V КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ БЫЛ ИСПОЛЬЗОВАН ВОЗДУХ, ЧТО НЕ ТРЕБУЕТ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ ОТ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА, ТАК КАК В ТЕРМИЧЕСКОМ ДЕТЕКТОРЕ СИГНАЛ БУДЕТ ДАВАТЬСЯ ЛИШЬ ПОСЛЕДНИМ. КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОЗДУХА ВЫЧИСЛЯЕТСЯ ЛИШЬ ПО РАЗНОСТИ. КОЛОННА, ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ SO₂-CO₂-VOZDUK, ИМЕЕТ СЛЕДУЮЩИЕ ВРЕМЕНА ЗАДЕРЖАНИЯ: CO₂-13 сек., SO₂-21 сек., А У КОЛОННЫ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ДЛЯ СИСТЕМЫ SO₂-CO₂-VOZDUK, ВРЕМЕНА ЗАДЕРЖАНИЯ — СЛЕДУЮЩИЕ: CO₂-15 сек., Cl₂-48 сек., SO₂-63 сек.

MÉTHODE D'ANALYSE DU SYSTÈME $\text{SO}_2\text{-CO}_2\text{-Cl}_2\text{-AIR}$ À L'AIDE DE LA
CHROMATOGRAPHIE DES GAZ

(R é s u m é)

On a analysé par la méthode chromatographique dans leur phase gazeuse les systèmes $\text{SO}_2\text{-CO}_2\text{-air}$ et $\text{SO}_2\text{-CO}_2\text{-Cl}_2\text{-air}$. Les phases stationnaires utilisées ont été: de la célite avec 10% huile de silicium M 500 pour le premier système, de la célite avec 10% huile de silicium M 500 et 1 % dinonylphthalate pour le second. L'air a été utilisé comme gaz porteur, c'est pourquoi il n'a plus été nécessaire de le séparer du bioxyde de carbone, vu que dans le détecteur thermique le signal doit être donné uniquement par ce dernier. La concentration dans l'air est calculée moyennant la différence. Dans la colonne utilisée pour le système $\text{SO}_2\text{-CO}_2\text{-air}$ les durées de rétention respectives sont: CO_2 - 13 secondes, SO_2 - 21 secondes, et dans la colonne utilisée pour le système $\text{SO}_2\text{-CO}_2\text{-Cl}_2\text{-air}$ elles seront: CO_2 - 5 secondes, Cl_2 - 48 secondes, SO_2 - 63 secondes.

DETERMINAREA PRODUSULUI DE SOLUBILITATE AL UNOR SELENIȚI PE CALE CONDUCTOMETRICĂ

de

acad. RALUCA RIPAN și GHEORGHE VERICEANU

În chimia analitică, atât în cea calitativă cât și în cea cantitativă, solubilitatea redusă a majorității seleniților are și ar putea avea o serie de utilizări. Până în prezent nu a fost determinat decât produsul de solubilitate al câtorva seleniți.

Deoarece produsul de solubilitate al sărurilor greu solubile se poate determina foarte ușor conductometric, era necesar să se determine mobilitatea ionului selenios, care — după câte știm — nu a fost determinată până în prezent.

I. Determinarea mobilității ionului selenios în apă la 18°C și 25°C. *Principiul metodei.* Mobilitățile ionice se pot determina prin metoda deplasării suprafeței de contact între două soluții. Mult mai ușor și mai exact putem determina mobilitățile ionice din conductivitățile echivalente (Λ_{ech}) sau moleculare (Λ_m).

Astfel: $\Lambda_m = \lambda v$, unde λ este conductivitatea soluției.

Dacă $v = \frac{1}{c}$ (volumul de soluție care conține un mol de electrolit dizolvat), expresia de mai sus se poate scrie: $\Lambda_m = \frac{\lambda}{c}$. Pentru electroliții cu valență electrochimică (z) mai mare decât 1, $\Lambda_m = \Lambda_{ech} \cdot z$. Deci: $\Lambda_{ech} = \frac{\Lambda_m}{z}$.

Conductivitatea moleculară, respectiv echivalentă, crește cu diluția și tinde spre o limită pentru o diluție infinită. Această limită se numește conductivitatea moleculară sau echivalentă la diluție infinită Λ_0 și se poate determina prin extrapolare, conform relației $\Lambda = \Lambda_0 = A\sqrt{c}$. Conductivitatea echivalentă la diluție infinită este egală cu suma mobilităților cationului (Λ_+) și a anionului (Λ_-):

$$\Lambda_0 = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

Cunoscînd una din mobilități și conductivitatea echivalentă la diluție infinită, se poate calcula cealaltă mobilitate.

Un studiu asupra conductivității moleculare a selenitului acid de sodiu și a selenitului de sodiu (pentru a demonstra faptul că selenitul de sodiu are formula Na_2SeO_3) a fost întreprins de Miolati și Mascetti [1].

Tabel 1

Conductivități moleculare și echivalente ale selenitului de litiu la 18°C

Nr. crt.	c	\sqrt{c}	Λ_m	Λ_m (mediu)	Λ_{ech} (mediu)
1	$1,10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	165,4	166,2	81,3
			164,4		
			160,8		
2	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,414 \cdot 10^{-2}$	167,7	164,0	82,0
			163,5		
			158,2		
3	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,236 \cdot 10^{-2}$	159,6	158,8	79,4
			158,6		
			154,4		
4	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,126 \cdot 10^{-2}$	155,8	154,5	77,2
			153,2		
			144,6		
5	$2 \cdot 10^{-3}$	$4,472 \cdot 10^{-2}$	147,4	145,9	72,9
			145,7		
			146,0		
6	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,071 \cdot 10^{-2}$	137,0	140,4	70,2
			138,3		
			129,5		
7	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	132,0	132,2	66,1
			135,1		

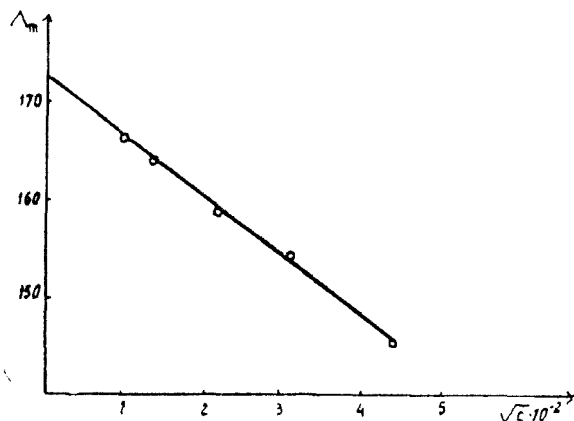


Fig. 1.

Partea experimentală. Dintre sărurile acidului selenios, numai sărurile metalelor alcaline au solubilitate mare în apă. Prezentele determinări s-au făcut cu selenit de litiu, datorită faptului că este ușor de obținut în stare pură: Selenitul de litiu s-a preparat din acid selenios obținut din bioxid de selen sublimat, care a fost neutralizat cu hidroxid de litiu. Selenitul de litiu a fost precipitat apoi dintr-o soluție alcoolică, din care după uscare a fost făcută o soluție aproximativ 0,05 molară, care a fost dozată gravimetric. Din această soluție s-au obținut prin diluare soluții de diferite concentrații, cărora li s-a măsurat conductivitatea.

S-a lucrat la temperatura de 18°C. și 25°C. Pentru temperatura de 18°C s-au obținut datele din tabelul 1, unde Λ_m este exprimată în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ și Λ_{ech} în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{ech}^{-1}$.

Reprezentînd grafic Λ_m în funcție de \sqrt{c} s-a obținut graficul din fig. 1 pentru concentrații mai mici de $2 \cdot 10^{-3}$ m.

Prin extrapolare s-a obținut deci valoarea $172,0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru conductivitatea moleculară la diluție infinită. Deci, conductivitatea echivalentă la diluție infinită, după grafic, este $86,0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{ech}^{-1}$.

Pentru calcularea dreptei medii (cele mai probabile) s-a folosit metoda celor mai mici pătrate [2].

Valoarea obținută pentru Λ_0 folosind valorile cele mai mari ale lui Λ_m din tabelul 1 este egală cu $175,84 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Pentru valorile mijlocii ale lui Λ_m s-a găsit $\Lambda_0 = 171,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, iar pentru cele mai mici valori ale lui Λ_m s-a obținut $\Lambda_0 = 168,97 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Media acestor valori este de $172,0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, iar eroarea medie pătratică a mediei de selecție este $\pm 2,9$. Deci, valoarea (cea mai probabilă) pentru conductivitatea moleculară la diluție infinită la 18°C este:

$$\Lambda_0 = 172 \pm 2,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Conductivitatea echivalentă medie la diluție infinită este deci $86 \pm 1,45 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{ech}^{-1}$. Ținînd seama

că pentru ionul de litiu mobilitatea la diluție infinită este de $33,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pentru 18°C [3], se deduce pentru mobilitatea ionului selenios la diluție infinită:

$$\Lambda_- = 86,0 - 33,4 = 52,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Utilizându-se valorile mobilității ionului de litiu după Kohlrausch [3], se obțin următoarele valori pentru mobilitatea ionului selenios la diferite diluții :

<i>c</i>	0	1 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻²
Λ _∞	52,6	49,9	49	47,6	45,7	40,8	38,7	35,8

Pentru temperatura de 25°C s-au obținut datele numerice din tabelul 2.

Reprezentând Λ_m în funcție de √*c* s-a obținut un alt grafic, pentru concentrații mai mici de 2 · 10⁻³ m. Prin extrapolare s-a obținut aici valoarea 201,8 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹ pentru conductivitatea moleculară la diluție infinită. Deci, conductivitatea echivalentă la diluție infinită este 100, 5 Ω⁻¹ · cm² · cch⁻¹.

Aplicând și în acest caz metoda celor mai mici pătrate pentru determinarea dreptei medii (cele mai probabile), găsim pentru valorile cele mai mari ale lui Λ_m la diluție infinită Λ₀ = 205,1 Ω⁻¹ cm² · mol⁻¹, pentru cele mijlocii Λ₀ = 200,12 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹, iar pentru cele mai mici Λ₀ = 197,1 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹.

Media acestor valori este 200,8 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹, iar eroarea medie pătratică a mediei de selecție este ± 2,33. Deci, valoarea (cea mai probabilă) pentru conductivitatea moleculară la diluție infinită la 25°C este :

$$\Lambda_0 = 200,8 \pm 2,33 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ținând seama că mobilitatea ionului de litiu la diluție infinită este de 38,68 pentru 25°C [4], mobilitatea ionului selenios la diluție infinită va fi :

$$\Lambda_{\infty} = 100,4 - 38,68 = 61,72 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Se vede deci că mobilitatea ionului selenios — după cum era și normal — este mai mică decât a ionului sulfuros care are mobilitatea 72 la 25°C și a ionului selenic a cărui valoare este de 75,7 la 25°C [5]. În ceea ce privește precizia determinărilor, credem că este suficientă pentru utilizarea acestora la determinarea produsului de solubilitate al seleniților greu solubili.

II. Determinarea conductometrică a produsului de solubilitate al unor seleniți.

Pe baza solubilității reduse a unor seleniți au fost instituite metode de dozare a unor elemente. Astfel, solubilitatea redusă a selenitului de plumb este utilizată pentru dozarea conductometrică a acidului selenios [6], dozarea potențiometrică a lui [7] și invers, pentru dozarea plumbului sub formă de selenit [8]. Solubili-

Tabel 2

Conductivități moleculare și echivalente ale selenitului de litiu la 25°C

Nr. crt.	<i>c</i>	√ <i>c</i>	Λ _m	Λ _m (mediu)	Λ _{ech} (mediu)
1	1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻²	191,1	194,2	97,1
			197,1		
			194,6		
2	2 · 10 ⁻²	1,414 á 10 ⁻²	194,6	191,8	95,9
			189,7		
			191,1		
3	5 · 10 ⁻²	2,236 · 10 ⁻²	184,3	187,6	93,8
			190,9		
			187,6		
4	1 · 10 ⁻³	3,162 · 10 ⁻²	183,2	181,7	90,85
			179,8		
			182,0		
5	2 á 10 ⁻³	4,472 · 10 ⁻²	173,9	173,1	86,55
			171,8		
			173,9		
6	5 · 10 ⁻³	7,071 · 10 ⁻²	163,8	162,9	81,45
			162,7		
			162,9		
7	1 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻²	155,7	153,3	76,65
			151,1		
			153,2		

tatea redusă a selenitului de argint este utilizată pentru dozarea potențiometrică a acidului selenios cu ioni de argint [9], dozarea conductometrică a acidului selenios cu ioni de argint [10] și titrarea argentometrică a acidului selenios [11].

Referitor la solubilitatea seleniților, în literatura de specialitate există relativ puține determinări. Astfel, R. D o l i q u e [12] determină solubilitatea selenitului de bariu, găsind după 9 zile de agitare 9,53 mg/100 ml, după 26 zile 13,75 mg, iar după 39 zile 17,63 mg la 10°C. V. G. C i u h l a n ț e v și S. I. T o m a ș e v s k i i [13] au determinat produsul de solubilitate al seleniților mercurilor, de nichel, cobalt, mangan, plumb, fier, de ceriu. Determinările au fost făcute prin solvirea seleniților în soluții diluate de acid azotic, sulfuric, clorhidric și măsurarea pH-ului cu ajutorul cărui s-a calculat produsul de solubilitate. I. V. P y a t n i t s k i i și M. D u r d y e v [14] determină produsul de solubilitate al selenitului de cobalt la tărie ionică de 0,3 și 0,01.

De asemenea au fost studiate solubilitățile unor seleniți cu solubilitate mare în apă. Astfel, a fost determinată solubilitatea selenitului de sodiu, a selenitului acid de sodiu și a selenitului de potasiu [15]. În prezenta lucrare produsul de solubilitate s-a determinat pe cale conductometrică, concentrația sării calculându-se după relația: $c = \frac{1000 \lambda}{\Lambda_0}$ unde Λ_0 este conductivitatea echivalentă a sării,

Partea experimentală. S-a măsurat conductivitatea soluțiilor saturate a 10 seleniți, pentru fiecare determinare a produsului de solubilitate luându-se sarea bine pulverizată și agitând-o cu apă. S-a spălat de mai multe ori, pentru îndepărtarea eventualelor impurități solubile.

Sarea bine spălată s-a acoperit cu cca 150 ml apă și s-a agitat intermitent timp de o oră. Din aceasta s-au luat probe a câte 10–20 ml în vasul de măsurare și s-a determinat conductivitatea până ce aceasta a încetat de a mai crește simțitor.

Toate operațiile de mai sus s-au repetat de 2 ori.

S-a ținut seama de conductivitatea apei.

Pentru fiecare produs de solubilitate s-au făcut un număr de 18 determinări la punte. Temperatura: $18^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Rezultatele determinărilor sint date în tabelul 3.

Tabel 3

Produsul de solubilitate al unor seleniți determinat conductometric

SELENITUL DE NICHEL		Ps(mediu)	Ps[Ni ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
c	P _s		
2,040 · 10 ⁻³	4,16 · 10 ⁻⁶	4,4 · 10 ⁻⁶	(5,1 ± 0,7) · 10 ⁻⁶
2,132 · 10 ⁻³	4,55 · 10 ⁻⁶		
2,133 · 10 ⁻³	4,56 · 10 ⁻⁶		
2,450 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻⁶	5,8 · 10 ⁻⁶	
2,365 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻⁶		
2,385 · 10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻⁶		
SELENITUL DE COBALT		Ps(mediu)	Ps[Co ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
c	P _s		
3,160 · 10 ⁻⁴	0,9988 · 10 ⁻⁷	1,086 · 10 ⁻⁷	(1,166 ± 0,08) · 10 ⁻⁷
3,310 · 10 ⁻⁴	1,095 · 10 ⁻⁷		
3,425 · 10 ⁻⁴	1,173 · 10 ⁻⁷		
3,511 · 10 ⁻⁴	1,233 · 10 ⁻⁷	1,247 · 10 ⁻⁷	
3,564 · 10 ⁻⁴	1,270 · 10 ⁻⁷		
3,528 · 10 ⁻⁴	1,245 · 10 ⁻⁷		

Tabel 3 (continuare)

SELENITUL DE CUPRU			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Cu ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
1,747 · 10 ⁻⁴	2,9 · 10 ⁻⁸		
1,741 · 10 ⁻⁴	3,1 · 10 ⁻⁸	3,1 · 10 ⁻⁸	
1,855 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁸		(3,25 ± 0,15) · 10 ⁻⁸
1,848 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁸		
1,820 · 10 ⁻⁴	3,3 · 10 ⁻⁸	3,4 · 10 ⁻⁸	
1,880 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁸		
SELENITUL DE ZINC			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Zn ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
1,457 · 10 ⁻⁴	2,1 · 10 ⁻⁸		
1,480 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁸	2,1 · 10 ⁻⁸	
1,430 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻⁸		(1,9 ± 0,21) · 10 ⁻⁸
1,335 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁸		
1,311 · 10 ⁻⁴	1,7 · 10 ⁻⁸	1,75 · 10 ⁻⁸	
1,331 · 10 ⁻⁴	1,75 · 10 ⁻⁸		
SELENITUL DE CADMIU			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Cd ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
8,152 · 10 ⁻⁵	6,6 · 10 ⁻⁹		
8,075 · 10 ⁻⁵	6,5 · 10 ⁻⁹	6,6 · 10 ⁻⁹	
7,107 · 10 ⁻⁵	6,7 · 10 ⁻⁹		(0,5 ± 0,5) · 10 ⁻⁹
7,306 · 10 ⁻⁵	5,3 · 10 ⁻⁹		
7,356 · 10 ⁻⁵	5,4 · 10 ⁻⁹	5,4 · 10 ⁻⁹	
7,887 · 10 ⁻⁵	5,5 · 10 ⁻⁹		
SELENITUL DE BERILIU			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Be ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
8,501 · 10 ⁻⁵	7,2 · 10 ⁻⁹		
8,451 · 10 ⁻⁵	7,1 · 10 ⁻⁹	7,5 · 10 ⁻⁹	
9,150 · 10 ⁻⁵	8,4 · 10 ⁻⁹		(1,07 ± 0,3) · 10 ⁻⁸
1,141 · 10 ⁻⁵	1,3 · 10 ⁻⁹		
1,186 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁹	1,4 · 10 ⁻⁸	
1,189 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁹		
SELENITUL DE MAGNEZIU			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Mg ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
1,281 · 10 ⁻³	1,64 · 10 ⁻⁶		
1,288 · 10 ⁻³	1,66 · 10 ⁻⁶	1,7 · 10 ⁻⁶	
1,323 · 10 ⁻³	1,75 · 10 ⁻⁶		(1,8 ± 0,2) · 10 ⁻⁶
1,449 · 10 ⁻³	2,10 · 10 ⁻⁶		
1,435 · 10 ⁻³	2,13 · 10 ⁻⁶	2,1 · 10 ⁻⁶	
1,497 · 10 ⁻³	2,24 · 10 ⁻⁶		
SELENITUL DE CALCIU			
<i>c</i>	<i>P_s</i>	Ps(mediu)	Ps[Ca ²⁺][SeO ₃ ²⁻]
1,540 · 10 ⁻³	2,37 · 10 ⁻⁶		
1,557 · 10 ⁻³	2,42 · 10 ⁻⁶	2,4 · 10 ⁻⁶	
1,581 · 10 ⁻³	2,50 · 10 ⁻⁶		(1,8 ± 0,6) · 10 ⁻⁶
1,095 · 10 ⁻³	1,20 · 10 ⁻⁶		
1,127 · 10 ⁻³	1,26 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁶	
1,052 · 10 ⁻³	1,10 · 10 ⁻⁶		

Tabel 3 (continuare)

SELENITUL DE STRONTIU		Ps (mediu)	Ps, Sr^{2+} [SeO ₃ ²⁻
c	Ps		
2,832 · 10 ⁻³	8,0 · 10 ⁻⁶	8,5 · 10 ⁻⁶	(8,0 ± 0,5) · 10 ⁻⁶
2,915 · 10 ⁻³	8,5 · 10 ⁻⁶		
2,893 · 10 ⁻³	8,4 · 10 ⁻⁶	7,5 · 10 ⁻⁶	
2,770 · 10 ⁻³	7,7 · 10 ⁻⁶		
2,746 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁶		
2,743 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁶		
SELENITUL DE BARIU		Ps (mediu)	Ps [Ba ²⁺] [SeO ₃ ²⁻
c	Ps		
7,661 · 10 ⁻⁴	5,3 · 10 ⁻⁷	5,7 · 10 ⁻⁷	(6,2 ± 0,5) · 10 ⁻⁶
7,711 · 10 ⁻⁴	6,0 · 10 ⁻⁷		
7,612 · 10 ⁻⁴	5,8 · 10 ⁻⁷	6,7 · 10 ⁻⁷	
8,086 · 10 ⁻⁴	6,5 · 10 ⁻⁷		
8,230 · 10 ⁻⁴	6,8 · 10 ⁻⁷		
8,190 · 10 ⁻⁴	6,7 · 10 ⁻⁷		

Seleniții studiați au fost analizați, ionul selenios fiind dozat gravimetric sau volumetric, iar ceilalți ioni prin metode adecvate. În tabelul 4 se dau rezultatele analizelor.

Tabel 4 Pentru mobilități au fost luate următoarele valori: [16, 5, p. 258]

Analiza seleniților studiați					Ionul	Mobilitatea	Ionul	Mobilitatea
Nr. crt.	Selenitul	SeO ₃ %	Me ^o o	Raport SeO ₃ : Me				
1	Li ₂ SeO ₃ · H ₂ O	79,87	9,01	1:2,06	¹ / ₂ SeO ₃ ²⁻	52,6	¹ / ₂ Be ²⁺	37,4 (calc)
2	MgSeO ₃ · 6H ₂ O	49,27	9,483	1:0,995	¹ / ₂ Ni ²⁺	45	¹ / ₂ Mg ²⁺	45
3	CaSeO ₃	75,32	23,41	1:1,015	¹ / ₂ Co ²⁺	45	¹ / ₂ Ca ²⁺	51
4	SrSeO ₃	56,46	46,54	1:1,006	¹ / ₂ Cu ²⁺	45,3	¹ / ₂ Sr ²⁺	51
5	BaSeO ₃	46,48	50,42	1:1,002	¹ / ₂ Zn ²⁺	45	¹ / ₂ Ba ²⁺	55
6	CuSeO ₃ · 2H ₂ O	57,14	27,74	1:1,030	¹ / ₂ Cd ²⁺	45,1		
7	ZnSeO ₃ · H ₂ O	59,19	29,85	1:1,020				
8	CdSeO ₃	52,55	47,61	1:0,975				
9	CoSeO ₃ · 2H ₂ O	57,35	25,58	1:1,028				
10	NiSeO ₃ · 2H ₂ O	59,19	28,73	1:1,952				
11	PbSeO ₃	37,76	61,50	1:1,001				
12	MnSeO ₃ · H ₂ O	63,98	27,61	1:0,98				

Produsul de solubilitate al seleniților de cupru, zinc, cadmiu, beriliu fiind mic, poate fi folosit pentru instituirea unor metode gravimetrice de dozare a acestor elemente.

(Intrat în redacție la 10 iulie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Miolati și E. Mascetti, Gazz. chim. ital., **31**, 106 (1901).
2. A. G. Worthing și J. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, Ed. Tehnică, București, 1959, p. 227.
3. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, II, 1923 p. 1105.
4. M. M. Jacopetti, Gazz. chim. ital., **72**, 251 (1942).
5. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, II. Band, 7. Teil, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960, p. 259.
6. R. Ripan, Z. analyt. Chem., **114**, 409 (1938).
7. R. Ripan, Z. analyt. Chem., **114**, 412 (1938).
8. R. Ripan și Gh. Vericeanu, Studii și cercet. șt., Fil. Cluj, nr. 3-4, 50 (1951).
9. R. Ripan, Z. analyt. Chem., **116**, 531 (1939).

10. R. Ripan, *Z.analyt.Chem.*, **117**, 47 (1939).
11. R. Ripan, *Z.analyt.Chem.*, **117**, 326 (1939).
12. R. Doliqne, *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 10 (1943).
13. V. S. Ciuhlanțev și S. I. Tomașevschi, *Zhur. analit.khim.*, **12**, 296 (1957).
14. I. V. Pyatnitskii și M. Durduev, *Ukr.Khim.Zh.* **32** (1), 77 (1966).
15. I. W. Iantzki, *Z.anorg.Chem.* **205** (1932).
16. *Manualul inginerului chimist*, vol. II, ediția I, Ed.Tehnică, București, 1952, p. 1730.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТА РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕНИТОВ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ПУТЁМ

(Резюме)

Авторы сначала определили подвижность селенистого иона в воде, при температуре 18°C и, соответственно, 25°C, путём измерения молекулярных проводимостей селенита лития при концентрациях меньше $2 \cdot 10^{-3}$ М. Путём экстраполяции получено значение молекулярной проводимости селенита при бесконечном разбавлении.

Зная значение подвижности селенистого иона, авторы определили кондуктометрически продукт растворимости селенитов никеля, кобальта, цинка, кадмия, бериллия, магния, кальция, стронция и бария в воде, при 18°C.

DÉTERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE CERTAINES SÉLÉNITES PAR VOIE CONDUCTOMÉTRIQUE

(Résumé)

On a commencé par déterminer la mobilité de l'ion sélénieux dans l'eau aux températures respectives de 18°C et 25°C en mesurant les conductivités moléculaires de la sélénite de lithium à des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-3}$ m. Par extrapolation on a obtenu la valeur de la conductibilité moléculaire de la sélénite à une dilution infinie. En partant d'ici l'on a calculé la valeur de la mobilité de l'ion sélénieux.

Connaissant la valeur de la mobilité de l'ion sélénieux, nous avons déterminé par conductométrie le produit de solubilité des sélénites de nickel, cobalt, zinc, cadmium, béryllium, magnésium, calcium, strontium et baryum, dans l'eau à 18°C.

METODE RAPIDE DE ANALIZĂ (X)

Determinarea fotometrică a urmelor de fier din produse clorosodice

de

CANDIN LITANU, IOAN AL. CRUȘAN și MARIA MARIAN

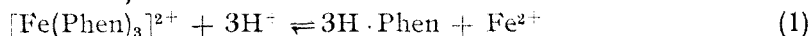
Determinarea urmelor de fier este o problemă de o mare importanță actuală, mai ales la analiza unor produși industriali de puritate înaintată. Până în prezent pentru determinarea urmelor de fier s-au dat multe metode, dintre care au găsit o aplicabilitate imediată cele bazate pe reactivi organici. Dintre reactivii organici folosiți curent pentru determinarea fierului(II) este cunoscută și aplicată frecvent 1,10-fenantrolina. Astfel, în ultimii ani s-au dat câteva metode de determinare a fierului(II) cu 1,10-fenantrolină în prezența unor anioni, ca de exemplu percloratul, iodura, tiocianatul, tricoloracetatul și fluoroboratul [1-5].

1,10-fenantrolina (notată prescurtat Phen) formează cu fierul(II) un complex $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ pentru care s-a dat următoarea constantă globală de stabilitate: $K = 10^{21,3}$ [6,7]. Acest cation complex formează cu unii anioni (de exemplu cu clorura, bromura, iodura, tiocianatul etc.) precipitate relativ greu solubile de forma: $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]X_2$ [8]. Dintre acestea, cel cu tiocianatul este mai greu solubil în apă, dar solubil în cloroform și a fost parțial studiat de către Vydra și Pribil [5], care i-au stabilit și spectrul de absorbție, atât în fază apoasă (lucrând cu soluții diluate), cât și în soluție cloroformică, stabilind că în cloroform absorbția este puțin mai mică decât în apă.

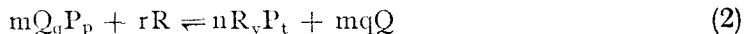
Întrucât în practică (la analiza silicaților etc.) se pune problema determinării urmelor de fier și în prezența unor suspensii sau din soluții neclare, este util a se determina fierul după extracție în soluție cloroformică, fapt care a impus elaborarea unei noi metode de analiză, redate mai jos.

Principiul metodei. Metoda se bazează pe extracția cu cloroform a complexului $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ și fotometrarea soluției respective.

Deoarece 1,10-fenantrolina are o afinitate destul de mare față de ionul de hidrogen, caracterizată printr-o constantă de stabilitate a cărei valoare este de $10^{4,95}$ [7, 9], este necesar să se cunoască domeniul de pH în care complexul $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ este descompus sub acțiunea acizilor tari. Cu alte cuvinte, trebuie să se studieze echilibrul reacției:



Această reacție este în fond o reacție de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, de tipul:



pentru care s-a demonstrat că este valabilă formula [10]:

$$[\text{R}] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K_{\text{Q}_q\text{P}_p}^m}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{\text{R}_v\text{P}_t}^n}} \quad (3)$$

unde β este gradul de transformare al substanței Q_qP_p în reacția (2), c_0 este concentrația analitică inițială a acestei substanțe, iar prin K s-au notat constantele

de stabilitate ale substanțelor arătate la indice. Aplicând formula (3) la reacția (1), se obțin datele trecute în tabelul 1. Datele din tabelul 1 arată că complexul $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ începe să se descompună sub acțiunea acizilor tari la $\text{pH} = 3-7$ și este practic total descompus la $\text{pH} = 0-3$, în funcție de condițiile concrete de lucru (concentrații, grad de descompunere admis etc.).

Tabel 1

pH-ul de descompunere acidă a complexului $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

c_0	β			
	9,99	99	0,01	0,001
10^{-3}	-0,47	-0,14	3,19	4,52
10^{-4}	0,52	0,86	4,19	5,52
10^{-5}	1,52	1,86	5,19	6,52
10^{-6}	2,52	2,86	6,19	7,52

calculule de mai sus și din reprezentarea lor grafică reiese că variația absorbției în funcție de pH este minimă la $\text{pH} = 4-6$, când extincția se menține practic constantă.

Tabel 2

pH	0,4	1,9	2,2	2,5	3,7	4,2	5,2	6,3	7,3	8,2	8,5	9,7
Extincție	0,112	0,170	0,220	0,270	0,314	0,330	0,320	0,318	0,315	0,300	0,298	0,290

Observații. S-a lucrat cu un electrofotocolorimetru FEK-M, filtrul albastru nr. 3. Compoziția soluției: 25 μg fier(II), 1 cm^3 clorhidrat de hidroxilamină 10% în soluție apoasă, 1 cm^3 soluție 0,5% de 1,10-fenantrolină în alcool etilic de 95% și 1 cm^3 soluție de tiocianat de amoniu 30%, totul în 25 cm^3 .

Tabel 3

λ (nm)	Extincția soluției		
	1	2	3
330	0,136	—	—
340	0,060	—	—
350	0,031	—	0,185
360	0,035	0,011	0,123
370	0,055	0,062	0,090
380	0,090	0,086	0,090
390	0,136	0,130	0,112
400	0,216	0,184	0,153
410	0,234	0,231	0,198
420	0,278	0,274	0,244
430	0,313	0,311	0,27
440	0,341	0,335	0,30
450	0,365	0,364	0,315
460	0,396	0,390	0,39
470	0,435	0,429	0,375
480	0,445	0,444	0,391
490	0,455	0,450	0,400
500	0,475	0,470	0,425
510	0,484	0,485	0,450
520	0,432	0,435	0,420
530	0,322	0,330	0,329
540	0,260	0,260	0,220
550	0,116	0,112	0,132
560	0,084	0,069	0,086
570	0,043	0,043	0,057
580	0,017	0,027	0,036
590	0,017	0,016	0,022
600	0,014	0,012	0,015

Pentru determinările experimentale s-a folosit un electrofotocolorimetru FEK-M și s-a ales filtrul albastru. Alegerea filtrului albastru este justificată de studiul curbelor de extincție ale complexului $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ în soluție apoasă (vezi tabel 3, col. 1, coeficient molar de extincție: 11690), a complexului $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{SCN}]_2$ în soluție apoasă (vezi tabel 3, col. 2, coeficient molar de extincție: 11710) și a complexului $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ în clorofom (vezi tabel 3, col. 3, coeficient molar de extincție: 10860). De altfel, analizând curbele de extincție, se constată că se verifică și în condițiile noastre de lucru observațiile lui V y d r a și P r i b i l [5], dar în același timp se vede și faptul că scăderea extincției în soluție clorofornică este relativ mică (de abia 6,8%). Din reprezentarea grafică a datelor din tabelul 3 se mai vede și faptul că cele trei maxime pentru care s-au dat mai sus coeficienții molari de extincție, se situează aproximativ în același domeniu spectral și anume la 510-520 nm. Ca atare, determinarea fierului(II) cu 1,10-fenantrolină și tiocianat, prin extracție cu clorofom nu este practic cu nimic prejudiciată față de aceeași determinare în soluție apoasă, așa cum lasă să se înțeleagă studiul lui V y d r a și P r i b i l [5], dar prezintă marele avantaj de a se putea aplica și în cazurile în care se lucrează cu suspensii, deoarece nu necesită separarea fazei solide eventual existente în sistem.

Modul de lucru. La soluția slab acidă ce conține 5-120 μg Fe(II) în 0,5-10 cm^3 , adusă într-o pilnie de separare de 50 cm^3 , se adaugă 1 cm^3 soluție apoasă 10% de clorhidrat de hidroxilamină (pentru reducerea fierului trivalent la fier bivalent), 1 cm^3 soluție 0,5% de 1,10-fenantrolină în alcool de 95%, 1 cm^3 soluție apoasă 30% de tiocianat de amoniu și 5 cm^3 soluție

tampon (acid acetic și acetat de sodiu, de pH = 5–6). În continuare se extrage $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ format de 3–4 ori cu câte 4–5 cm³ cloroform. Porțiunile extrase se colectează într-un balon cotat de 25 cm³ și se aduce la semn cu cloroform. Final, se măsoară extincția față de o probă martor, în aceleași condiții, dar fără fier. Determinările noastre s-au efectuat cu un electrofotocolorimetru FEK–M, filtrul albastru și cuve de 1 cm.

Curba etalon se obține în același mod, lucrându-se cu cantități crescînde de fier (II), cuprinse între limitele de mai sus. Practic, s-a obținut o curbă etalon redată de ecuația:

$$y = -0,95878 + 198,383 \cdot x \quad (4)$$

respectiv:

$$\mu\text{g Fe} = -0,959 + 198,4 \cdot E \quad (5)$$

(aici E este extincția măsurată pentru o probă oarecare). Constantele acestei ecuații au fost calculate cu metoda celor mai mici pătrate.

Aplicații. Metoda descrisă mai sus a fost folosită pentru determinarea fierului din clorură de sodiu chimic pură, clorură de calciu purificată, carbonat de sodiu calcinat, bicarbonat de sodiu farmaceutic, bicarbonat de sodiu alimentar și hidroxid de sodiu tehnic, obținându-se rezultate satisfăcătoare. Datele experimentale arată că metoda poate fi folosită cu succes pentru determinarea urmelor de fier din produsele industriei clorosodice. Rezultatele sînt trecute în tabelul 4. Exactitatea metodei s-a verificat pentru fiecare produs prin metoda etalonului intern, regăsindu-se de fiecare dată cantitățile de fier (II) adăugate.

Metoda propusă în lucrarea de față poate fi folosită și la determinarea urmelor de fier(II) din alte produse.

Tabel 4

Produsul	$x \cdot 10^{-4} \% \text{ fier(II)}$ în probă			
	1	2	3	media
Clorură de sodiu chimic pură	1,39	1,47	1,48	1,43
Clorură de calciu cristalizată purificată	2,31	2,38	2,38	2,36
Carbonat de sodiu calcinat	11,54	11,72	11,54	11,60
Bicarbonat de sodiu farmaceutic	3,12	3,75	3,75	3,09
Bicarbonat de sodiu alimentar	0,15	0,14	0,14	0,14
Hidroxid de sodiu tehnic	67,00	67,12	67,05	67,08

(Intrat în redacție la 28 iulie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. D. W. Margerum, C. V. Banks, *Analyt. Chem.* **26**, 200 (1954).
2. H. Diehl, E. B. Buchanan, *Talanta*, **1**, 76 (1958).
3. L. Ducret, L. Pateau, *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 568 (1959).
4. R. R. Pantaler, în „Metody analiza vescestvo osobi cistoty i monokristallov” (editori: L. P. Adamovitch, A. B. Blank, R. A. Geitz), Kharkov, 1962, 8.
5. F. Vydra, R. Pribil, *Talanta* **3**, 72 (1963).
6. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, D. L. Leussing, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2348 (1948).
7. G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2397 (1963).
8. F. Blau, *Mh. Chem.*, **19**, 647 (1898).
9. A. A. Schilt, G. F. Smith, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1546 (1965).
10. C. Liteanu, I. Crișan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **8**, (2), 113 (1963).

СКОРОСТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (X)

фотометрическое определение следов железа в хлоросодных продуктах

(Р е з ю м е)

Приводится новый метод определения следов железа в хлоросодных продуктах. Метод основан на экстрагировании хлороформом комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ (здесь Phen — 1,10-фенантролин) из растворов с $\text{pH} = 5-6$. Для нахождения точных рабочих условий были определены спектры поглощения $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ в водном и хлороформовом растворах, а также спектр поглощения комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ в водном растворе. Одновременно вычислены области pH для начала и конца разложения соединения $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ под действием сильных кислот. Экспериментальные данные подтверждают выводы, сделанные на основании вычислений.

MÉTHODES RAPIDES D'ANALYSE (X)

Détermination photométrique des traces de fer dans les produits chlorosodiques

(R é s u m é)

On présente une nouvelle méthode pour la détermination des traces de fer dans les produits chlorosodiques. Cette méthode se base sur l'extraction au chloroforme du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ (où le Phen est de la 1,10-phénantroline) des solutions à un $\text{pH} = 5-6$. Pour connaître les conditions exactes de travail on a déterminé les spectres d'absorption du $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{SCN})_2$ en solution aqueuse et en solution chloroformique, ainsi que le spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ en solution aqueuse. En même temps on a calculé les domaines de pH pour le début et la fin de la décomposition du composé $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ sous l'action des acides forts. Les données expérimentales confirment les conclusions tirées sur la base des calculs.

DETERMINAREA COMPLEXOMETRICĂ A AMESTECURILOR DE CATIONI (VI)

Determinarea cuprului, zincului și cadmiului

de

CANDIN LITANU, IOAN AL. CRIȘAN, NATALIA COPREANU și LIA BADINSCHI

Determinarea rapidă a cadmiului, zincului și cuprului din amestecuri constituie o probă importantă în controlul extracției zincului și cadmiului.

Pentru determinarea cadmiului în prezență de cupru și zinc s-a dat o metodă clasică în care cadmiul se separă cu carbonat de amoniu [1], iar pentru analiza complexometrică a cuprului și zincului se cunosc și se aplică în practică două procedee relativ noi [2-3].

În cele ce urmează se dă o metodă nouă pentru analiza complexometrică a amestecului de cadmiu, cupru și zinc, bazată pe separarea cadmiului sub formă de carbonat bazic și titrarea ulterioară a cadmiului cu EDTA, precum și o altă metodă nouă, în care se elimină folosirea cianurii, datorită faptului că se determină cuprul fotometric în prezența cadmiului și zincului.

Modul de lucru. A. Varianta I. La soluția ce conține 2-20 mg cupru, 7-35 mg cadmiu și 4-20 mg zinc în 80-100 cm³, se adaugă 5 cm³ dintr-o soluție de carbonat de sodiu 10%, după care se lasă să stea câteva minute la temperatura camerei, pentru stabilizarea precipitatului format. În continuare se adaugă 10 cm³ soluție de clorură de amoniu 1 M (adusă la pH = 8 cu amoniac), când precipitatul se dizolvă integral. Soluția se încălzește pînă ce începe să fiarbă, se răcește imediat pînă la temperatura camerei și se filtrează precipitatul de carbonat bazic de cadmiu ce s-a format la încălzire. Precipitatul se spală cu o soluție de clorură de amoniu și carbonat de sodiu (1-2%, pentru ambii componenți), apoi se dizolvă pe filtru cu o soluție de acid clorhidric 2N.

Soluția în care se află cadmiul se aduce la pH = 7-10 (soluție tampon de clorură de amoniu și amoniac) și se titrează direct cadmiul (la 30-40°C) cu o soluție de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) 0,02 M, în prezență de eriocrom negru T, pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Filtratul cu amoniacații de cupru și zinc se prelucrează în modul următor [3]: amestecul se tratează pînă la decolorare cu o soluție de cianură de potasiu sau de sodiu, care se adaugă în picături și sub continuă agitare. Se formează astfel cianocomplecșii de cupru(I) și zinc(II). Se mai adaugă apoi 3-4 picături soluție de cianură. În continuare, se decomplexează selectiv zincul prin tratare cu o soluție de aldehydă formică 1 M, care se adaugă tot în picături, agitînd după fiecare adaos și așteptînd puțin de fiecare dată. Se adaugă aldehydă formică numai pînă în momentul în care se observă apariția unei opalescențe date de hidroxidul de zinc format. La soluția cu precipitat se adaugă 15-20 cm³ soluție tampon (clorură de amoniu și amoniac, de pH = 10), când hidroxidul de zinc se dizolvă, apoi se titrează direct zincul cu o soluție de complexon III 0,02 M în prezență de eriocrom negru T, pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Pe o altă probă se determină suma cupru + zinc + cadmiu prin titrare directă cu o soluție de complexon III 0,02 M, la pH = 8-9 (clorură de amoniu și amoniac), în prezență de murexid, pînă la virajul culorii de la galben verzui la violet. Cuprul se determină prin diferență.

În tabelul 1 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unor probe sintetice.

Tabel 1

Proba	mg cupru			mg cadmiu			mg zinc		
	luat	aflat	diferența	luat	aflat	diferența	luat	aflat	diferența
1	20,91	20,85	-0,06	26,01	25,91	-0,10	9,17	9,26	-0,01
2	20,91	20,88	-0,03	26,01	26,10	+0,09	9,27	9,35	+0,08
3	20,91	20,75	-0,16	26,01	25,86	-0,15	9,27	9,17	-0,10
4	10,45	10,51	+0,06	26,01	25,95	-0,06	18,53	18,46	-0,07
5	10,45	10,38	-0,17	26,01	25,88	-0,13	18,53	18,63	+0,10
6	10,45	10,40	-0,05	26,01	25,90	-0,11	18,53	18,60	+0,07

B. *Varianta II.* Din soluția în care se află cuprul, cadmiul și zincul, se separă cadmiul sub formă de carbonat bazic și se titrează separat, ca în varianta I, apoi în filtratul rămas de la separarea cadmiului se titrează direct suma cupru + zinc cu o soluție de complexon III 0,02 M, la pH = 8-9 (clorură de amoniu și amoniac), în prezență de murexid, pînă la virajul culorii de la galben verzui la violet.

Pe o altă probă se determină fotocolorimetric cuprul în prezența cadmiului și zincului în modul următor: soluția cu cei trei cationi se aduce la pH = 8-9 (clorură de amoniu și amoniac), se tratează cu un exces dintr-o soluție de complexon III 0,02 M (excesul de complexon III este constant pentru o serie de probe), se aduce la balon cotel și pe o cotă parte de 10-20 cm³ (ce conține 0,1-0,6 mg Cu²⁺/cm³, domeniu în care este valabilă legea Lambert-Beer) se măsoară extincția soluției. Zincul se calculează prin diferență. În tabelul 2 se dau datele obținute cu această metodă la analiza unor amestecuri sintetice, cînd s-a lucrat cu un electrofotocolorimetru FEK-M, folosind filtrul roșu.

Tabel 2

Proba	mg cupru			mg cadmiu			mg zinc		
	luat	aflat	diferența	luat	aflat	diferența	luat	aflat	diferența
1	6,61	6,65	+0,04	11,90	11,86	-0,04	6,65	6,64	-0,01
2	13,22	13,20	-0,02	11,90	11,88	-0,02	6,65	6,58	-0,02
3	6,61	6,61	±0,00	23,80	23,82	+0,02	13,33	13,30	-0,03
4	3,96	3,96	±0,00	35,70	35,72	+0,02	19,98	19,95	-0,03
5	2,64	2,65	+0,01	7,14	7,17	+0,03	4,00	3,95	-0,05

Datele din tabelele 1 și 2 arată că metodele propuse dau rezultate satisfăcătoare și ca atare pot fi folosite cu succes în practica laboratoarelor industriale.

Observații. La separarea cadmiului s-au sesizat următoarele:

1. Carbonatul bazic de cadmiu obținut din soluții pure de sare de cadmiu nu se dizolvă la adaos de clorură de amoniu (adusă la pH = 8 cu amoniac), chiar dacă aceasta se adaugă în exces, în timp ce carbonatul bazic de cadmiu obținut la precipitarea simultană a carbonaților bazici de cupru, zinc și cadmiu (vezi varianta I) se dizolvă integral chiar cu cantități foarte mici din aceeași soluție de clorură de amoniu și amoniac, o dată cu ceilalți carbonați bazici. Probabil că în prezența cuprului și zincului se formează un alt carbonat bazic de cadmiu, decît cel format în soluții pure de sare de cadmiu. Fenomenul necesită încă un studiu și o explicație.

2. La precipitarea selectivă a cadmiului sub formă de carbonat bazic de cadmiu, este important să se întrerupă încălzirea soluției în momentul în care

aceasta începe să fiarbă. Dacă încălzirea este oprită înainte de fierbere, se obţin erori în minus pentru cadmiu (probabil datorită precipitării incomplete). În cazul în care se prelungeste fierberea, se obţin erori în plus pentru cadmiu, datorite probabil formării unor carbonaţi bazici de cupru sau zinc mai greu solubili în clorură de amoniu şi amoniac.

(Intrat în redacţie la 28 iulie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Fialkow, W. Gorodisski, *Zapiski Institutu Hemii (Vseukrainska Akademia Nauk)* **1**, 61 (1934).
2. H. Flaschka, *Z. analyt. Chem.* **138**, 332 (1953).
3. C. Liteanu, Gh. Murgu, I. Marinescu, *Z. analyt. Chem.* **175**, 1 (1960).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ КАТИОНОВ (VI)

Определение меди, цинка и кадмия

(Резюме)

Описано два новых метода комплексометрического анализа (с ЭДТА) смеси меди, цинка и кадмия:

I. Сначала выделяется кадмий в виде основного карбоната (при кипячении). Отделенный кадмий непосредственно титруется с ЭДТА в присутствии чёрного эриохрома Т, при pH = 7—10. В растворе аммиаков меди и цинка, цинк определяется с ЭДТА, при pH = 10, в присутствии чёрного эриохрома Т, после его селективной декомплексации [3]. На другой пробе определяется сумма медь — цинк — кадмий путём прямого титрования с ЭДТА, при pH = 8—9, в присутствии мурексида. Медь определяется по разности.

II. Кадмий определяется как и в первом методе, а в фильтрате с аммиакатами меди и цинка определяется сумма этих катионов путём титрования с ЭДТА, при pH = 8—9 (хлористый аммоний и аммиак), в присутствии мурексида. На другой пробе медь определяется электрофотометрически (ФЭК—М), используя красный фильтр, на долях, содержащих 0.1—0.6 мг Cu/cm². Цинк вычисляется по разности.

DÉTERMINATION COMPLEXOMÉTRIQUE DES MÉLANGES DE CATIONS (VI)

Détermination du cuivre, du zinc et du cadmium

(Résumé)

On présente deux méthodes nouvelles pour l'analyse complexométrique (à l'EDTA) du mélange de cuivre, zinc et cadmium.

I. On sépare d'abord le cadmium sous la forme d'un carbonate basique (à l'ébullition). On fait le titrage du cadmium séparé, directement avec de l'EDTA en présence de l'ériochrome noir T, à un pH = 7—10. Dans la solution avec les ammoniacates de cuivre et de zinc on détermine le zinc avec de l'EDTA à un pH = 10, en présence de l'ériochrome noir T, après que celui-ci a été décomplexé par voie sélective [3]. Sur une autre épreuve on détermine la somme cuivre + zinc + cadmium en la titrant directement avec de l'EDTA à un pH = 8—9, en présence de purpurate d'ammonium. Le cuivre résultera de la différence.

II. On détermine le cadmium comme ci-dessus, et dans le filtrat aux ammoniacates de cuivre et de zinc on détermine la somme de ces cations en les titrant avec de l'EDTA, à un pH = 8—9 (chlorure d'ammonium et ammoniaque) en présence de purpurate d'ammonium. Sur une autre épreuve on déterminera le cuivre électrophotométrique (FEK—M) en utilisant le filtre rouge, à raison de quotes-parts contenant 0,1—0,6 mg Cu/cm². La quantité du zinc résultera de la différence.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (XXI)

Sinteze de noi derivați 2-(p-clorfenilamino-) și 2-(p-clorfenil)-tiazolici

de

ALEXANDRU SILBERG și ZOLTAN FRENKEL

Continuând cercetările asupra aldehydelor tiazolice [1, 2, 3, 4, 5] s-au sintetizat 2-(p-clorfenil acetilamino)- și 2-(p-clorfenil)-4-formil-tiazolii și unii derivați de-ai lor cu eventual interes terapeutic. Aceste cercetări au fost efectuate deoarece unii derivați de acest tip, după datele din literatură, manifestă proprietăți bactericide [6, 7] și tuberculostatice pronunțate [8], iar alții au fost experimentați ca antioxidanți [9].

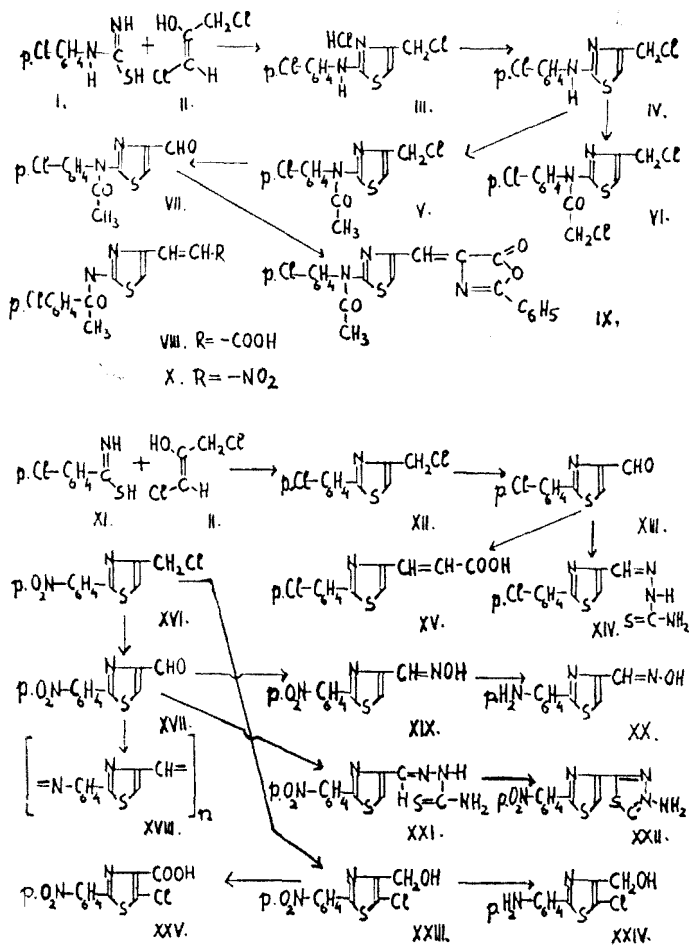
Din condensarea p-clorfeniltioureei(I) cu 1,3-dicloracetonă(II) rezultă clorhidratul 2-(p-clorfenilamino)-4-clormetiltiazolului(III), care prin intermediul aminei libere IV se transformă în acetyl- respectiv cloracetyl-derivații V și VI.

Prin reacția Sommelet derivatul V trece în 2-(p-clorfenilacetilamino)-4-formil-tiazol(VII). Din aldehida VII, în condițiile reacției Knöevenagel ia naștere acidul tiazolil-acrilic VIII, cu acidul hipuric se formează azlactona IX, iar cu nitrometan rezultă 2-(p-clorfenil-acetilamino)-4 nitrovinil-tiazolul(X).

Prin reacția Hantsch, din p-clortiobenzamidă(XI) [10] și 1,3-dicloracetonă(II) ia naștere 2-(p-clorfenil(-4-clormetil-tiazolul(XII), care prin reacția Sommelet se transformă în aldehida XIII, caracterizată și prin tiosemicarbazona XIV. Din aldehida XIII în condițiile arătate anterior a mai fost sintetizat și acidul XV. Deoarece sinteza tioamidei XI este destul de anevoioasă și randamentele 2-(p-clorfenil)-tiazolilor studiați sînt scăzute, s-a pus problema obținerii acestora pe o cale indirectă, din 2-(p-nitrofenil)-tiazoli, care în general se sintetizează cu randamente foarte bune [1, 2, 4]. În cadrul lucrării s-au făcut unele încercări preliminare de reducere a nitroderivaților la aminofenil-tiazoli, urmînd ca în cadrul cercetărilor ulterioare să se studieze posibilitățile de trecere a acestora în clorfenil-tiazoli.

S-a constatat că în mod asemănător cu reducerile cu clorură stanoasă [11], nici la reducerea catalitică a 2-(p-nitrofenil-4-formil-tiazolului XVII [1] nu se izolează 2-(p-aminofenil)-4-formil tiazolul, ci un polimer al acestuia (XVIII). Spre deosebire, oxima ei XIX [2] cu polisulfură de amoniu se reduce cu randamente mulțumitoare la oxima 2-(p-aminofenil)-4-formiltiazolului(XX). În aceleași condiții tiosemicarbazona 2-(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolului(XXI) nu se reduce la amina corespunzătoare. Prin oxidare tiosemicarbazona XXI se transformă în tiazolul XXII.

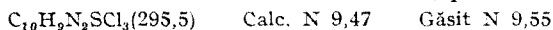
Prin reducerea catalitică a 2-(*p*-nitrofenil)-4-hidroximetil-5-clortiazolului (XXIII) [4] se formează 2-(*p*-aminofenil)-derivatul XXIV, iar oxidarea produsului XXIII duce la acidul 2-(*p*-nitrofenil)-5-clor-4-tiazolcarboxilic (XXV).



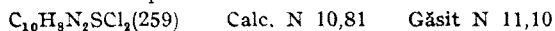
Schema I.

Partea experimentală. *p*-Clorfenil-tiourea (I). A fost sintetizată după metoda dată pentru *o*-clorfenil-tiourea [16]. Produsul brut se poate utiliza în continuare fără purificare. Randament aproape cantitativ.

Clorhidratul 2-(*p*-clorfenilamino)-4-clormetiltiazolului (III) 9,3 g I se solvă în 350 ml acetonă și soluției i se adaugă 6,35 g II. Amestecul se lasă în repaus 24 ore la temperatura ambiantă și precipitatul format se recrystalizează din etanol absolut. Cristale albe, p.t. 207°. Rand. 90%.



2-(*p*-clorfenilamino)-2-clormetiltiazol (IV). Soluția apoasă a clorhidratului III se alcalinizează cu o soluție apoasă concentrată de Na₂CO₃. Precipitatul format se recrystalizează dintr-o cantitate mică de benzen. Cristale albe cu p.t. 124°.



2-(*p*-clorfenilacetilamino)-4-clormetiltiazol (V). 3 g IV se fierbe 45' cu 20 ml anhidridă acetică și soluția caldă se toarnă peste apă. Precipitatul format se recrystalizează din etanol. Cristale alb-gălbui cu p.t. 141°.

$C_{12}H_{10}ON_2Cl_2S$ (301) Calc. N 9,30 Găsit N 9,34

2-(*p*-clorfenil-cloracetilamino)-4-clormetiltiazol (VI). 1 g IV, 10 ml benzen anhidru și 0,5 ml clorură de acid monocloracetic se fierbe 5 ore, cînd totul trece în soluție. Aceasta se evaporă la rece și reziduu se macerează cu 5 ml etanol, cînd se formează un precipitat cristalin. Se recrystalizează din etanol. Cristale albe, p.t. 94–95° (cu o prealabilă inmuiere).

$C_{12}H_9ON_2Cl_3S$ (335,5) Calc. N 8,34 Găsit N 8,70

2-(*p*-clorfenilacetilamino)-4-formil-tiazol (VII). 5 g V, 8 g urotropină și 120 ml acid acetic 50% se fierbe 30'. Prin răcire depune alchida. Recrystalizat dintr-o cantitate mică de etanol. Cristale albe, p.t. 209°. Randament 50%.

$C_{12}H_9O_2N_2ClS$ (280,5) Calc. N 9,98 Găsit N 10,25

Acidul 2-(*p*-clorfenil-acetilamino)-tiazolil-1-acrilic (VIII). 0,5 g VII, 0,5 g acid malonic, 1,75 ml piridină și 0,1 ml piperidină se încălzește 1 oră pe baie de apă și se fierbe în continuare 10'. Soluția se toarnă peste 20 ml acid clorhidric 2*n*. Precipitatul se recrystalizează din acid acetic glacial. Cristale alb-gălbui, p.t. 234°. Randament 80%.

$C_{14}H_{11}O_3N_2ClS$](322,5) Calc. N 8,42 Găsit N 8,70

Azlactona 2-(*p*-clorfenil-acetilamino)-4-formil-tiazolului (IX). 0,7 g VII, 0,5 g acid hipuric și 0,25 g acetat de sodiu anhidru se mojarază bine și amestecul se încălzește pe baie de apă 1,5 ore cu 1,5 ml anhidridă acetică. Precipitatul format se spală cu puțin etanol și apă fierbinte. Se recrystalizează din benzen. Cristale galbene, p.t. 219°. Randament 70%.

$C_{21}H_{14}O_3N_3ClS$ (423,5) Calc. N 9,91 Găsit N 10,07

2-(*p*-clorfenil-acetilamino)-4-nitrovinil-tiazol (X). 1 g VII, 0,25 g acetat de sodiu anhidru, 4 ml nitrometan și 3–4 picături de piperidină se încălzește pe baie de apă 75'. După filtrarea aldehidei nereacționate (cca 0,25 g), soluția se concentrează la rece și se diluează cu eter cînd depune o mică cantitate de precipitat gălbui. Precipitatul se fierbe cu o mică cantitate de acid acetic și cărbune animal și se filtrează. Prin diluarea soluției acetice cu puțin alcool apos depune un precipitat alb gălbui. P.t. 211–212°.

$C_{13}H_{10}O_3N_3ClS$ (323,5) Calc. N 12,37 Găsit N 12,52

2-(*p*-clorfenil)-4-clormetiltiazol (XII). 3,5 g *p*-clortiobenzamidă [10] se solvă la cald în 75 ml etanol absolut, i se adaugă 2,5 g dicloracetona și amestecul se fierbe 2,5 ore. Soluția alcoolică se toarnă peste gheață zdrobită, cînd depune derivatul tiazolic XII. Se recrystalizează din etanol 80%. Cristale alb-gălbui, p.t. 76°.

$C_{10}H_7NCl_2S$ (244) Calc. N 5,73 Găsit N 5,62

2-(*p*-clorfenil)-4-formil-tiazol (XIII). 2,70 g XII, 4 g urotropină și 30 ml acid acetic 50% se fierbe 1,5 ore. Din soluția acetică după răcire depune o parte din aldehidă. O altă parte se obține prin turnarea soluției pe gheață. Se recrystalizează dintr-o cantitate mică de metanol în prezență de cărbune animal. Cristale albe, p.t. 123°.

$C_{10}H_6ONClS$ (223,5) Calc. N 6,26 Găsit N 6,40

Tiosemicarbazona 2-(*p*-clorfenil)-4-formil-tiazolului (XIV). La soluția caldă alcoolică a aldehidei XIII se adaugă o soluție concentrată caldă de tiosemicarbazidă. Amestecul se fierbe cîteva minute cînd depune tiosemicarbazona XIV. Se recrystalizează din mult etanol. Microcristale albe, p.t. 236–37°.

$C_{11}H_8N_4Cl_2S$ (296,5) Calc. N 18,88 Găsit N 18,65

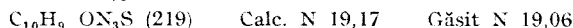
Acidul 2-(*p*-clorfenil)-4-tiazolul-acrilic (XV). Plecînd de la 0,6 g XIII, 0,4 g acid malonic, 2 ml piridină și 0,1 ml piperidină se procedează ca și în cazul acidului VIII. Se recrystalizează din acid acetic glacial. Cristale albe, p.t. 226°.

$C^8H O_2NClS$ (265,5) Calc. N 5,27 Găsit N 5,50

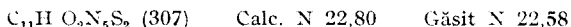
Reducerea catalitică a 2-(*p*-nitrofenil)-4-formil-tiazolului (XVII). 0,35 g XVII [1] se solvă la cald în 50 ml etanol și după răcire se reduce cu nichel Raney. Consum de hidrogen cca 100 ml. După filtrare soluția alcoolică se concentrează la vid, cînd depune un precipitat galben insolubil în majoritatea solventilor organici. P.t. > 350°.

Oxima 2-(*p*-aminofenil)-4-formil-tiazolului (XX). 7 ml amoniac conc. se răcește la 0°, se saturează cu amoniac gazos și ulterior cu hidrogen sulfurat gazos. Se diluează cu 7 ml amoniac conc. și se toarnă peste o soluție de 1 g oximă XIX solvit în 30 ml etanol cald. Amestecul se încălzește 1 oră pe baie de apă, se diluează cu 80 ml apă și se fierbe în continuare pe sită 4–5 ore pînă cînd încetează aproape complet degajarea de hidrogen sulfurat. (Se lucrează sub nișă.) Prin răcirea soluției depune o parte din

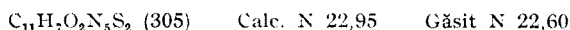
amină, o altă parte se separă prin concentrarea soluției mume. Se recrystalizează din etanol 50%. Cristale albe, p.t. 183°. Rand. cea 50%.



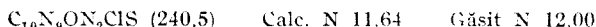
Tiosemicarbazona-2-(p-nitrofenil)-4-formil-tiazolului (XXI). 3 g aldehida XVII se solvă la cald în 70 ml acid acetic 60–65% și soluției acetice calde se adaugă 1,15 g tiosemicarbazidă solvită în 30 ml acid acetic 50%. Depune imediat tiosemicarbazona care se filtrează la cald. Se recrystalizează din acid acetic glacial și se usucă în etuvă. Cristale galbene, p.t. 240° cu descompunere.



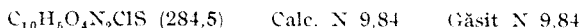
2-(p-nitrofenil)-4-(2'-amino 2', 3', 4',-tiadiazolo)-tiazol (XXII). 0,4 g XXI se solvă la fierbere în 30 ml acid acetic glacial și i se adaugă 1,2 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ solvit în puțină apă. Amestecul se fierbe 2,5 ore. După filtrare și răcire se separă un precipitat galben. Se recrystalizează din etanol. Cristale galbene, p.t. 270° cu descompunere.



2-(p-aminofenil)-4-hidroximetil-5-clor-tiazol (XXIV). 1,5 g XXIII, sintetizat din clormetilderivatul XVI, se solvă la cald în 90 ml etanol, se răcește la aproximativ 30–35° și se adaugă catalizatorul nichel Raney suspendat în 25 ml etanol. O parte din derivatul tiazolic cristalizează din nou, așa că reducerea se efectuează parțial în suspensie, la temperatura ambiantă. Consum de hidrogen 310 ml față de 360 calculat. După filtrare soluția alcoolică se concentrează la vid la cca 25 ml. Depune amina care dă reacție pozitivă cu soluția de furfurool, la fel la proba Beilstein pentru halogen. Se recrystalizează din etanol. Cristale alb-gălbui, p.t. 161°.



Acidul 2-(p-nitrofenil)-5-clor-4-tiazol-carboxilic (XXV) 1,1 g XXIII se solvă la cald (pe baie de apă) în 20 ml acid acetic și i se adaugă 0,8 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ solvit în 10 ml acid acetic. Se continuă încălzirea 3 ore. Soluția devine de la început verde. Prin răcire și ședere (cca 24 ore) depune acidul XXV. Se recrystalizează din acid acetic. Cristale albe, p.t. 222° cu descompunere.



(Intrat în redacție la 28 septembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **7** (2), 23 (1962).
2. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8** (1), 273 (1963).
3. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Chem. Ber. **96**, 2992 (1963).
4. A. Silberg și Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10** (1), 27 (1965).
5. A. Silberg și Z. Frenkel, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 2235.
6. G. N. Mahapatra și M. K. Rout, J. Indian Chem. Soc. **31**, 933 (1954); Chem. Abstr. **50**, 962i (1956).
7. H. K. Pujari și M. K. Rout, J. Indian Chem. Soc. **31**, 257 (1954); Chem. Abstr. **49**, 10267d (1955).
8. H. Erlenmeyer și colab., Helv. Chim. Acta, **33** 1271 (1950).
9. J. R. Geigy, A. G., Pat.-englez, 984013 (1965), Chem. Abstr. **63** 1952c (1965).
10. A. E. S. Fairfull, J. L. Lowe și D. A. Peak, J. Chem. Soc. **1952**, 742.
11. A. Silberg, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8** (2), 135 (1963).

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТИАЗОЛОВ (XXI)

*Синтезы новых 2-(п-хлорфениламино)-и 2-(п-хлорфенил)-тиазоловых
производных
(Резюме)*

В рамках исследований тиазоловых альдегидов авторы синтезировали путём реакции Соммле 2-(п-хлорфенилацетиламино)-4-формилтиазол и 2-(п-хлорфенил)-4-формилтиазол и некоторые их производные, представляющие предположительный терапевтический интерес. Сделаны и предварительные попытки восстановить некоторые нитрофенилтиазолы. Полученные таким образом аминифенилпроизводные будут превращены в хлорфенилтиазолы.

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THIAZOLES (XXI)

*Syntheses of New Derivatives of 2-(p-chlorphenyl-amino)-and 2-(p-chlorphenyl)-Thiazoles
(Summary)*

Within the investigation on thiazolic aldehydes the 2-(p-chlorphenyl-acetyl-amino)-4-formyl-thiazole and 2-(p-chlorphenyl)-4-formyl-thiazole, as well as some derivatives of presumptive therapeutic interest have been synthesized by Sommelet reaction.

Preliminary investigations have been performed to reduce some nitrophenyl-thiazoles, the aminophenyl derivatives thus obtained will be transformed in chlorphenyl-thiazoles.



SCHNELLE VOLUMETRISCHE METHODE FÜR DIE BESTIMMUNG DER ALICYKLISCHEN α -DIOXIME

Akad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI und LADISLAU SZOTYORI

Die im Wasser leicht löslichen, alicyklischen α -Dioxime, wie 1,2-Cyklopentandiondioxim, 1,2-Cyklohexandiondioxim und 1,2-Cykloheptandiondioxim, entstehen nicht in reinem Zustand nach den vorhandenen Synthesemethoden.

Den Dioximgehalt der Rohprodukte kann man gravimetrisch, als $[\text{Ni}(\text{Dioxim})_2]$, durch Dehydrierung in Gegenwart von Quecksilberacetat nach Banks und Richard [1] oder nach der Kjeldahlschen Methode durch die Reduktion der N—O Bindungen in methanolischer Lösung mit Zink und Salzsäure bestimmen [2]. Eine komplexometrische Rücktitrationmethode wurde von Hemmart und Merlin [3] zur Bestimmung des Diacetylmonoxims ausgearbeitet. Der Diacetylmonoximgehalt der Proben wird zuerst mit Hydroxylamin in Dimethylglyoxim übergeführt, dann in Gegenwart von überschüssiger NiCl_2 -Lösung mit Natriumacetat behandelt. Nach der Entfernung des gebildeten Nickeldimethylglyoximat-Niederschlages wird das überschüssige Nickel komplexometrisch bestimmt.

Von den alicyklischen Dioximen fällt das 1,2-Cyklohexandiondioxim das Nickelion aus wässrigen Lösungen von einem weiten pH-Bereiche aus ($\text{pH} = 3 - 11$) [4]. Im Falle des 1,2-Cykloheptandiondioximes erstreckt sich dieser Bereich von pH 2,7 bis zum pH-Werte 12 [5]. Das 1,2-Cyklopentandiondioxim hat ein anomales Verhalten.

Sein Nickel-Derivat fällt sich nicht aus essigsäuren oder ammoniakalischen Lösungen aus. Für die Bildung des $[\text{Ni}(\text{Cyclopentandiondioxim})_2]$ -chelates ist ein sehr enger pH-Bereich nötig, und deshalb wurde das Cyclopentandiondioxim für die Bestimmung des Nickels nicht verwendet [6—7].

Wir haben uns überzeugt, dass das Cyclopentandiondioxim in Gegenwart von Natriumacetat mit Ni^{2+} quantitativ ausfällt. Für die Vollständigkeit der Reaktion ist es zweckmässig die Lösung bei 70—80°C auf dem Wasserbade 20—30 Minuten lang stehen zu lassen. In solchen Bedingungen entsteht das violettrote Chelat des Nickels mit Cyclohexandiondioxim augenblicklich und quantitativ, auch bei Zimmertemperatur.

Unter Beachtung dieser Experimentalbedingungen haben wir das Cyclohexandiondioxim und das Cyclopentandiondioxim durch komplexometrische Rücktitrationmethode unter Verwendung von Murexid als Indikator bestimmt.

Arbeitsvorschrift. 5—100 mg Cyclohexandiondioxim oder Cyclopentandiondioxim in etwa 50—60 m wässriger Lösung werden mit 2 g krist. Natriumacetat versetzt, auf dem Wasserbade bei 70—80°C erwärmt und mit 10 ml 3 proz-er NiCl_2 -Lösung behandelt.

Die entstehenden rotvioletten $[\text{Ni}(\text{Cyklohexandiondioxim})_2]$ - bzw. ziegelroten $[\text{Ni}(\text{Cyklopentandiondioxim})_2]$ -Niederschläge werden nach 30–45 Minuten abfiltriert, mit warmer 1 proz-er Natriumacetatlösung drei-viermal gewaschen. Die Mutterlaugen werden mit den Waschflüssigkeiten vereinigt, mit 2–5 ml 10 proz-er Ammoniaklösung behandelt und in Gegenwart von Murexidindikator bei 60–70 °C mit 0,01m Komplexon (III)-Lösung bis zum Farbumschlag von dunkelgelb nach violett titriert.

In einer anderen Probe werden 10 ml 3 proz-er NiCl_2 -Lösung nach der vorstehenden Methode titriert.

Der Dioxim-Gehalt der Proben wird aus der Differenz ermittelt.

1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht einer Menge von $2 \times 1,42 = 2,84$ mg Cyklohexandiondioxim bzw. $2 \times 1,27 = 2,54$ mg Cyklopentandiondioxim.

Die Versuchsausgaben sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1

Tabelle 2

Komplexometrische Bestimmung des
1,2-Cyklohexandiondioximes

Dioxim eingew. mg	0,01 m Komplexon ml	Dioxim gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
5,0	1,73	4,92	-0,08	-1,60
14,4	5,00	14,21	-0,19	-1,30
20,0	6,95	19,75	-0,25	-1,25
35,0	12,40	12,62	+0,22	+0,62
44,0	15,60	44,31	+0,31	+0,70
65,0	23,00	64,66	-0,34	-0,52
86,0	30,10	85,49	-0,51	-0,59

Komplexometrische Bestimmung des
1,2-Cyklopentandiondioximes

Dioxim. eingew. mg	0,01 m Komplexon ml	Dioxim gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
5,0	1,91	4,87	-0,13	-2,6
16,1	6,30	16,02	-0,08	-0,50
23,1	9,00	22,88	-0,22	-0,95
32,0	12,55	31,90	-0,10	-0,35
64,0	25,30	25,58	+0,28	+0,43
95,9	38,00	96,53	+0,63	+0,65

(Eingegangen am 30. September 1967)

L I T E R A T U R

1. C. V. Banks und J. J. Richard, *Talanta*, **2**, 235 (1959).
2. V. B. Fish, *Anal. Chem.*, **24**, 760 (1952).
3. C. Hemmart und E. Merlin, *Chim. Anal.*, **43**, 28 (1961).
4. O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, **437**, 148 (1924).
5. V. M. Peshkova und N. G. Ignateva, *Zu. anal. Chim.*, **17**, 1086 (1962).
6. V. M. Peshkova, M. I. Vedernikova und N. J. Gontaeva, *Zu. anal. Chim.*, **3**, 368 (1948).
7. R. Ferguson und C. V. Banks, *Analyt. Chem.*, **23**, 1486 (1951).
8. C. V. Banks und R. C. Voter, *Analyt. Chem.*, **21**, 320 (1949).

O METODĂ VOLUMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA α -DIOXIMELOR ALICICLICE

(R e z u m a t)

S-a observat că dintre dioximele aliciclice, 1,2-ciclohexandiondioxima precipită ionii de nichel din soluții apoase într-un domeniu de pH 3–11 [4]. În cazul cicloheptandiondioximei acest interval de pH este și mai larg: 2,7–12 [5].

1,2-ciclopentandiondioxima are o comportare deosebită față de ionii de nichel. Chelatul lui, respectiv $\text{Ni}(\text{ciclopentandiondioxima})_2$, se formează numai într-un interval de pH foarte restrâns, nu precipită nici din soluții amoniacale, nici în prezența unui tampon de acid acetic-acetat de sodiu [6–7].

Noi am observat că ciclopentandiondioxima poate fi precipitată cantitativ din soluții în prezență de acetat de sodiu, la temperatura băii de apă la o ședere de 20–30 de minute. În astfel de condiții ciclohexandiondioxima precipită cu nichel cantitativ instantaneu.

Pe baza acestor considerațiuni am elaborat o metodă rapidă complexometrică pentru dozarea dioximelor aliciclice.

Se tratează 5–100 mg dioximă în 50 ml apă cu un exces de clorură de nichel în prezență de acetat de sodiu și se încălzește la 70–80°. După 30 de minute se filtrează precipitatul și se titrează excesul de Ni^{2+} în prezență de amoniac și murexid la 60–70° cu o soluție de complexon III 0,01 m. Într-o altă probă se determină cantitatea totală de Ni^{2+} folosită pentru precipitare. Cantitatea dioximei dozate se calculează din diferență.

СКОРОСТНОЙ ВОЛЮМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ α - ДИОКСИМОВ

(Резюме)

Разработан скоростной метод определения 1,2-циклопентандиондioxима и 1,2-циклогександиондioxима путём теплого осаждения с избытком хлористого никеля в присутствии ацетата натрия и перетитрованием избытка никеля комплексом III в фильтрате, в присутствии аммиака, используя мурексид в качестве индикатора.

ÜBER DIE α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXIV)*

Papier- und dünnschichtchromatographische Untersuchung einiger Kobalt(III)-Dioximchelate

ATTILA SOÓ, CSABA VÁRHELYI und AGNETA SIPOS

Es wurden die R_F - und R_M -Werte einer Reihe von Kobalt(III)-amin-komplexkationen und -anionen, wie auch einiger Nichtelektrolyte, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, usw. in verschiedenen Alkohol-, Aceton-, Mineralsäure-, Wasser- oder Ammoniakmischungen bestimmt [1–3]. Die Ergebnisse wurden zur Prüfung des Reinheitsgrades einiger Komplexsalze oder Nichtelektrolyte (z. B. Erdmann-Salz, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2]$, zur Trennung der stereoisomeren $[\text{Co}(\text{Glycin})_3]$, $[\text{Co}(\text{alanin})_3]$, usw. verwendet [4–5].

Cis-Trans-Formen von Komplexen unterscheiden sich vielfach durch Löslichkeit, Dipolmoment, sowie differenziertes Bestreben Ionenpaare zu bilden, in vielen Fällen auch in ihren chemischen Reaktionen. Da diese Faktoren sehr wesentlich in der Chromatographie sind, war zu erwarten, dass sich die papier- und dünnschichtchromatographische Methode zur Trennung von Cis- und Trans-Isomeren eignet. So untersuchten Yamamoto und Mitarbeiter [6] und Stefanović und Janjić [7] geometrisch isomere Komplexe mittels Papierchromatographie (z. B. 1,2- und 1,6- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, $-\text{[Co}(\text{en})_2\text{CINCS}]^+$ $-\text{[Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$, $-\text{[Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$). Diese ist jedoch wegen der langen Entwicklungszeit für die Trennung von Isomeren mit hoher Isomerisierungsgeschwindigkeit ungünstig. Da die Dünnschichtchromatographie wesentlich kürzere Entwicklungszeiten benötigt, schien sie für diesen Zweck eher geeignet. Seiler und Mitarbeiter [8] haben die Trennung einiger isomeren $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ -Komplexe an Kieselgel-Stärke-Schichten, unter Verwendung eines Gemisches von Methanol, Äthanol und wässriger Ammoniumacetat-Essigsäure als Laufmittel, durchgeführt. Druđing und Hagel [9] haben die R_F -Werte einer Reihe von Kobalt(III)-Amin-kationen und -anionen an Silikagelschichten bestimmt und den Einfluss der Ladung der Komplexformen auf die relative Beweglichkeit untersucht. Die papier- und dünnschichtchromatographische Methode wurde bisher noch nicht für den Nachweis von feineren Isomererscheinungen, wie die Koordinationsisomerie und -polymerie, sowie die Stellungsisomerie der Komplexverbindungen verwendet.

In früheren Mitteilungen wurden mehrere binäre Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\alpha\text{-Dioxim})_2(\text{Amin})_2] \text{X}$ dargestellt und charakterisiert (wo α -Dioxim = Dimethylglyoxim, α -Benzyldioxim, Nyoxim; „Amin“ = aromatische und heterocyklische stellungsisomere Amine, wie o-, -m- und p-Toluidin, -Anisidin, -Phenetidin, Halogen-Anilin-derivate, Pikoline). Die UR-spektrophotometrischen und röntgenographischen Messungen bestätigen, dass alle diese Verbindungen eine geometrische Trans-Konfiguration haben. Bei diesen Chelaten tritt aber ein sehr feines Isomerieproblem auf: namentlich eine Stellungsisomerie, der Anwesenheit von stellungsisomeren Aminliganden in der inneren Koordinationssphäre zufolge. Diese isomeren Komplexsalze unterscheiden sich voneinander in einigen Fällen in Löslichkeit,

* XXIII. Mitt.: R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, Z. anorg. Chem. (1968) (im Druck).

Farbtönung oder in der Kristallform. Wir haben in dieser Arbeit eine papier- und dünn-schichtchromatographische Untersuchung über diese Verbindungsklasse durchgeführt, um die Stellungsisomerieerscheinung nachzuweisen. Da in diesen Fällen keine Hydratisierungsprozesse stattfinden, kann man die Ergebnisse der beiden chromatographischen Methoden vergleichen. Ausserdem wurden auch einige ammoniakalische und äthylendiaminhaltige, klassische Kobalt(III)-Komplexsalze mit demselben Laufmittel zum Vergleich untersucht.

Experimenteller Teil. A) *Papierchromatographische Untersuchungen.* Die Komplexverbindungen wurden in Methanol, bzw. in Wasser gelöst. Volumen der untersuchenden Lösung: 0,02 ml. Laufmittel: eine Mischung von Methanol und n-Butanol in einem Volumenverhältnis von 8:2. Versuchstemperatur: 20 °C, Papiersorte: „Schleicher und Schüll Nr. 2043/b“. Die eigenen Beweglichkeitsangaben der Komplexe wurden nach dem aufsteigenden Verfahren bestimmt. Da die oben erwähnten Chelate von stark brauner Farbe sind, haben wir keine Reagenzien für die Entwicklung der chromatographischen Flecken verwendet. Im Falle der ammoniakalischen und äthylendiaminhaltigen Komplexe entwickelten wir die Flecke mit Ammoniumsulfidlösung. Die Versuchsdaten sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt.

Tabelle 1

Tabelle 2

Papierchromatographische R_F -Werte einiger $[\text{Co}(\text{DII})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Verbindungen

Nr.	Amin	R_F	Konz. $\text{g} \cdot 10^{-2} /$ /100 ml
1	Anilin	0,70	4,64
2	o-Anisidin	0,68	3,60
3	p-Anisidin	0,74	4,70
4	o-Phenetidin	0,73	4,40
5	p-Phenetidin	0,78	4,20
6	o-Toluidin	0,65	4,00
7	m-Toluidin	0,66	4,00
8	p-Toluidin	0,72	4,00
9	o-Chlor-Anilin	0,75	4,40
10	m-Chlor-Anilin	0,74	4,80
11	p-Chlor-Anilin	0,78	4,00

Papierchromatographische R_F -Werte einiger $[\text{Co}(\text{NioxII})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Verbindungen

Nr.	Amin	R_F	Konz. $\text{g} \cdot 10^{-2} /$ /100 ml
1	Anilin	0,77	4,88
2	o-Anisidin	0,71	4,20
3	p-Anisidin	0,73	4,49
4	o-Phenetidin	0,82	3,60
5	p-Phenetidin	0,83	4,00
6	o-Toluidin	0,81	4,00
7	m-Toluidin	0,83	4,16
8	p-Toluidin	0,83	4,00
9	p-Chlor-Anilin	0,80	4,00
10	p-Brom-Anilin	0,81	3,80
11	o-Äthyl-Anilin	0,75	4,30
12	p-Äthyl-Anilin	0,79	4,00

Tabelle 3

Tabelle 4

Papierchromatographische R_F -Werte einiger $[\text{Co}(\text{DII})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Verbindungen

Nr.	Amin	R_F	Konz. $\text{g} \cdot 10^{-2} /$ /100 ml
1	o-Anisidin	0,83	5,2
2	p-Anisidin	0,84	5,28
3	o-Phenetidin	0,86	5,20
4	p-Phenetidin	0,87	5,56
5	o-Toluidin	0,86	5,36
6	m-Toluidin	0,88	5,20
7	p-Toluidin	0,87	5,16
8	o-Äthyl-Anilin	0,86	5,32

Papierchromatographische R_F -Werte einiger klassischen Kobalt (III)-aminkomplexe

Nr.	Verbindung	R_F	Konz. $\text{g} \cdot 10^{-2} /$ /Lit
1	$1,2 - [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	0,10	6,05
2	$1,2 - [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$	0,19	6,0
3	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$	0,08	3,0
4	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	0,11	4,15
5	$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	0,23	6,08
6	$1,6 - [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,22	6,02
7	$1,2 - [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$	0,14	6,02

B) *Dünnschichtchromatographische Untersuchungen. Herstellung der Kieselgel-Schichten*: 40 g gereinigtes Kieselgel (Teilchengröße: 0,06–0,12 mm) werden unter Zusatz von 16 g Gips und 130 ml Wasser in einer Reibschale zu einer homogenen Suspension zerrieben. Man trägt die Streichmasse auf Glasplatten von der Größe 19,5 × 4,5 cm mit einem speziellen Streichgerät auf [10]. Die Platten werden nach einem 24-stündigen Antrocknen an der Luft im Trockenschrank bei 120°C zwei Stunden lang stehen gelassen und dann in einem Exsikkator über gesättigter Na₂Cr₂O₇-Lösung zwei Tage lang aufbewahrt. Die so hergestellten Trennschichten hatten eine Dicke von etwa 250 Mikron.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden auf die Startlinie des Chromatogramms mit einer Mikropipette aufgetragen. Die besten reproduzierbaren R_F-Werte erhielten wir, wenn die Startlinie sich 4 cm entfernt vom Plattenrand befand. Die zu untersuchenden Komplexverbindungen wurden in Methanol gelöst. Volumen der verwendeten Lösung: 0,01 ml. Laufmittel: Methanol–n-Butanolmischung (9,5 : 0,5). Nachdem die Substanz auf die Startlinie aufgebracht und angetrocknet war, wurden die Platten in die Trennkammer nach dem aufsteigenden Verfahren mit einer Inklination von 30° hineingesetzt. Versuchstemperatur: 20°C. Versuchsdauer: 30 Min. Die Experimentellaten sind in den Tabellen 5 und 6 ersichtlich.

Tabelle 5

Dünnschichtchromatographische R_F-Werte einiger [Co(DH)₂(Amin)₂]Br-Verbindungen

Nr.	Amin	R _F	Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
1	o-Anisidin	0,14	4,0
2	p-Anisidin	0,22	4,0
3	o-Phenetidin	0,25	4,0
4	p-Phenetidin	0,26	4,40
5	m-Toluidin	0,29	4,00
6	p-Toluidin	0,40	4,0
7	Anilin	0,21	4,80
8	o-Chlor-Anilin	0,26	4,0

Tabelle 6

Dünnschichtchromatographische R_F-Werte einiger [Co(Dif)₂(Amin)₂]Br-Verbindungen

Nr.	Amin	R _F	Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
1	o-Anisidin	0,33	5,20
2	p-Anisidin	0,66	5,28
3	o-Phenetidin	0,26	5,20
4	p-Phenetidin	0,52	5,50
5	o-Toluidin	0,60	5,36
6	m-Toluidin	0,68	5,20
7	p-Toluidin	0,68	5,16
8	o-Äthyl-Anilin	0,73	5,32

Bemerkungen: Da die Ionen der äusseren Koordinationssphäre das Bestreben der Komplexe, Ionenpaare zu bilden beeinflussen, wurden im allgemeinen nur die Bromide der einwertigen Kationen vom Typ [Co(α-Dioxim)₂(Amin)₂]⁺ zu den Messungen verwendet.

Die R_F-Werte sind auch von der Konzentration der Komplexe beeinflusst, und deshalb haben wir mit Lösungen von Konzentrationen: 4–5 · 10⁻² g/100 ml (7–8 · 10⁻⁵ Mol/Lit) gearbeitet. Für den Vergleich der papier- und dünnschichtchromatographischen Ergebnisse wurden Laufmittel mit annähernd gleicher Zusammensetzung verwendet.

Schlussfolgerungen. 1. Es wurden die relativen Beweglichkeiten (R_F-Werte) einer Reihe von [Co(DH)₂(Amin)₂]Br, [Co(Dif)₂(Amin)₂]Br und [Co(NioxH)₂(Amin)₂]Br im Vergleiche mit klassischen ammoniakalischen und äthylendiaminhaltigen Kobalt(III)-Komplexverbindungen, unter Verwendung von Methanol-n-Butanolmischungen als Laufmittel auf papier- und dünnschicht-chromatographischem Wege untersucht.

2. Es wurde bestätigt, dass bei identischen Experimentierbedingungen die relativen Beweglichkeiten der [Co(α-Dioxim)₂(Amin)₂]Br viel erheblichere Werte haben, als die der ammoniakalischen und äthylendiaminhaltigen Komplexe (R_F = = 0,60–0,80, bzw. R_F = 0,1–0,2).

3. Bei den analogen Verbindungen wächst die Laufgeschwindigkeit in der Ordnung: [Co(DH)₂(Amin)₂]Br < [Co(NioxH)₂(Amin)₂]Br < [Co(Dif)₂(Amin)₂]Br.

4. Die stellungsisomeren analogen Dioximverbindungen mit stellungsisomeren aromatischen Aminen, wie ortho-, meta- und para-Toluidin, -Anisidin, -Phenetidin, usw. zeigen regelmässige Abweichungen in den R_F-Werten. Die Derivate der

para-substituierten aromatischen Amine haben höhere R_F -Werte, als die der ortho-substituierten Analoga. Dieser Unterschied bei Papierchromatographie beträgt: $\Delta R_F = 0,01-0,08$, bei dünnenschichtchromatographischer Methode aber kann derselbe auch $\Delta R_F = 0,1-0,15$ erreichen.

5. Die obenerwähnten Untersuchungen beweisen, dass die Papier-, am besten aber die Dünnenschichtchromatographie für den Nachweis einer so feinen Isomerieerscheinung, wie die Stellungsisomerie der Liganden, geeignet ist. Solche Isomerieprobleme können wir nicht auf elektrochemischem Wege nachweisen.

(Eingegangen am 30. September 1967)

L I T E R A T U R

1. F. H. Pollard, A. J. Bannister, V. J. Geary und G. Nickles, *J. Chromatogr.* **2**, 312 (1959).
2. M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **5**, 185 (1951).
3. M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **13**, 350 (1955).
4. T. B. Konunova, *Učonné Zapiski, Kisenev*, **68**, 15 (1964).
5. E. Buchard und K. Suchy, *Magyar Kém. Folyóirat*, **64**, 45 (1958).
6. Y. Yamamoto, A. Nakahara und C. Tschuchida, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 232 (1954).
7. G. Stefanovic und T. Janjic, *Analyt. Chim. Acta*, **11** 550 (1954).
8. H. Seiler, Chr. Biebricher und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2636 (1963).
9. L. F. Druding und R. B. Hagel, *Analyt. Chem.*, **38**, (3), 478 (1966).
10. A. Balogh, *Dissertation. Babeş-Bolyai Univ., Cluj*, 1966, S. 101.

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXIV)

Studiu cromatografic pe hirtie și pe strat subțire asupra unor chelați dioximin-cobaltici

(R e z u m a t)

S-a studiat comportarea unor chelați de cobalt (III) cu dioxime în condițiile cromatografiei pe hirtie și pe strat subțire. S-au cercetat electroliți binari de tipul: $[\text{Co}(\text{dioxim})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$, unde „dioxim” = dimetilgloximă, α -benzildioximă sau 1,2-ciclohexandiondioximă, „Amin” = amine aromatice izomere de poziție, ca orto-, meta- și para-toluidină, -anisidină, -fenetidină, clor- sau brom-aniline, etc. Toate aceste combinațiuni au o configurație geometrică trans- și prezintă o izomerie fină, o izomerie de poziție din cauza prezenței unor amine izomere de poziție în sfera interioară de coordinare. În soluțiile combinațiilor de mai sus nu au loc procese de hidratare și din acest motiv rezultatele celor două metode cromatografice pot fi comparate.

S-a folosit hirtie „Schleicher Schüll Nr. 2043/b”, respectiv cromatoplăci de silicagel G (silicagel + gips). Grosimea stratului adsorbant: 250 microni. Pentru dezvoltare s-a folosit în ambele cazuri un amestec de alcool metilic și normal-butilic. S-a lucrat cu metoda ascendentă. Concentrația complexelor studiate: $7-8 \cdot 10^{-5}$ mol lit.

S-a constatat că mobilitatea relativă a chelaților de tipul $\text{Co}(\text{dioxim})_2(\text{Amin})_2\text{Br}$ este mult mai mare decât cea a complexelor amoniacali sau etilendiaminici în condiții experimentale identice ($R_F = 0,60 - 0,80$, respectiv $R_F = 0,1 - 0,2$). (Vezi tabelele 1, 2, 3, 4.)

La combinațiile analoge viteza de migrare crește în ordinea: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Br} < [\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]\text{Br} < [\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$.

Combinațiile analoge izomere de poziție, formate cu amine aromatice izomere, ca de exemplu orto-, meta- și para-toluidină, -anisidină, -fenetidină, arată abateri sistematice în privința valorilor R_F .

Derivații aminelor aromatice para-substituite au valori R_F mai mari decât cei ai aminelor orto-substituite. Această diferență la cromatografie pe hirtie este de $\Delta R_F = 0,01 - 0,08$, la metoda cromatografică pe strat subțire poate atinge chiar și valori de $\Delta R_F = 0,1 - 0,15$. (Vezi tabelele 5 și 6.)

О α-ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXIV)

Хроматографическое исследование на бумаге и тонком слое некоторых диоксиминкобальтовых хелатов

(Резюме)

Изучалось поведение некоторых кобальтовых хелатов типа $[\text{Co}(\text{диоксим})_2(\text{амин})_2]\text{Br}$ в условиях хроматографии на бумаге и тонком слое, по сравнению с классическими аммиачными и этилендиаминными кобальтовыми комплексами („диоксим“ = диметилглиоксим: DH_2 , 1,2-циклогександион-диоксим: NiOxH_2 и бензилдиоксим (DifH), „Амин“ = ароматические амины изомеры положения, как: орто-, мета- и паратолуидин, анзидин, фенетидин, галогенанилины и т. п.).

Авторы установили, что относительная подвижность диоксимовых хелатов гораздо больше, чем аммиачных или этилендиаминных комплексов (См. таблицы 1—5). У аналогичных соединений скорость миграции повышается в порядке: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2]\text{Br} < [\text{Co}(\text{NiOxH})_2(\text{амин})_2]\text{Br} < \text{Co}(\text{Dif})_2(\text{амин})_2]\text{Br}$. Аналогичные соединения изомеры положения, образованные с изомерными ароматическими аминами показывают систематические отклонения в отношении значений R_F . Производные паразамещенных аминов имеют значения R_F больше значений производных ортозамещенных аминов.

CHRONOPOTENTIOMETRIC STUDY OF PRETREATMENT EFFECTS ON GRAPHITE ELECTRODES

by

LADISLAV KÉKEDY, FRANCISC MAKKAY and AUREL DRĂGOI

Introduction. It is already a well-known fact that noble-metal electrodes can no longer be considered as inert ones, in the presence of strong oxidants they become oxidized and the "oxide" formed can be reduced with reductants. Their electrochemical properties depend in a very great extent on the surface state, pretreatment and pre-history. In order to avoid the difficulties encountered with the problems of surface preparation, contamination and reconditioning as well as to extend the limits of useful potential ranges, solid electrode systems with carbon have been developed [1-7].

Although by the use of carbon electrodes in voltammetry no particular pretreatment effects have been observed, it is known that the carbon surface can be attacked chemically (e. g. with HNO_3 or H_2SO_4) as well as electrochemically.

Till now the film formation on pyrolytic graphite electrodes has been investigated only [8]. Electrochemical and chemical oxidation with Ce (IV) was applied. Attempts to establish the nature of the film were unsuccessful.

The purpose of this paper is to contribute to the study of the film formation on graphite electrodes when subjected to different pretreatment procedures, as well as to establish the subsequent changes in their voltammetric characteristics.

Experimental. Spectrographic graphite rod of 9 mm diameter has been used as working electrode. In order to assure linear diffusion conditions, the electrode was fixed in a glass tube so that only its flat lower end was exposed. The following pretreatment procedures have been used. a) Chemical, by dipping in 1. concentrated nitric acid, or 2. 5 M chromic acid, or 3. 5% kalium permanganate, or 4. 0.5 M ferrous ammonium sulphate in 2 N H_2SO_4 . b) Electrochemical: anodization, respectively cathodization in 1 N H_2SO_4 . After each treatment the electrode was thoroughly washed with bidistilled water, for different durations. Constant current chronopotentiometry has been used as experimental method in the conventional form [9]. The current (25-100 μA) was measured directly with a sensitive microammeter. The chronopotentiograms have been recorded with a RADELKIS Type OH 102 recording polarograph, the transition times were determined from the recordings according to Delahay and Berzins [10]. The cathodic and anodic chronopotentiograms of the pretreated electrodes in 1 N H_2SO_4 were investigated as well as the chronopotentiometric properties of the ferricyan/ferrocyan, and $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ systems on the same electrodes. The former is known as being thermodynamically reversible on graphite [11], the latter as irreversible [12]. The graphite working electrode was suitably treated and after washing it was transferred in the chronopotentiometric cell with the corresponding solution and the chronopotentiograms were recorded. A saturated calomel electrode served as reference electrode and all potentials

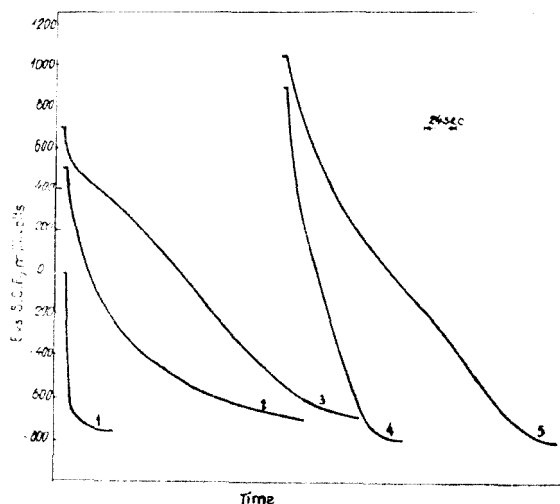


Fig. 1. Cathodic chronopotentiograms of pretreated graphite electrodes in 1 N H_2SO_4 ; $i = 50 \mu\text{A}$. Key: 1. reduced with cathodization at -600 mV (vs. SCE); 2. oxidized with cc. HNO_3 1 minute then washed 10 minutes; 3. oxidized with 5 M CrO_3 as above; 4. oxidized with 5% KMnO_4 as above; 5. oxidized with anodization at $+1500 \text{ mV}$ (vs. SCE) then washed 1 min.

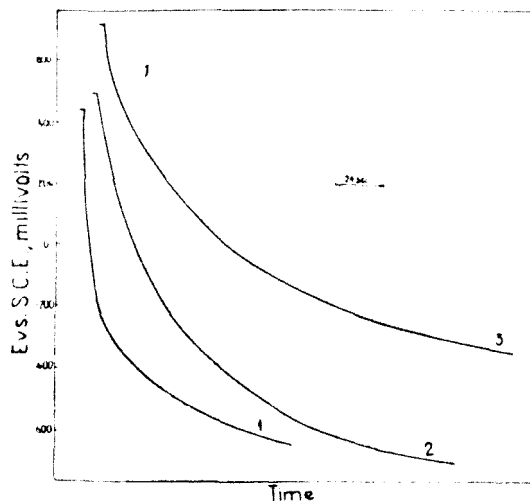


Fig. 2. Effect of washing after the pretreatment. Cathodic chronopotentiograms of oxidized electrodes with cc. HNO_3 . Duration of washing: 1. 30 min; 2. 10 min; 3. 1 min.

reported are referred to this electrode. Before each experiment the solution was swept with purified methane gas from the pipe. No special provision was taken for the temperature control.

Results and Discussion. Cathodic chronopotentiograms of pretreated graphite electrodes taken in 1 N H_2SO_4 are presented in Fig. 1.

Curve 1 in Fig. 1. represents a characteristic cathodic chronopotentiogram of a reduced electrode in 1 N H_2SO_4 . As expected, no electrochemical processes occur until the potential of the electrode decays to the discharge of the H^+ ions. The general shape of the curves is identical regardless the reducing pretreatment applied, only the rest potentials vary slightly. The observed values were: -50 mV (cathodization at -600 mV), $+200 \text{ mV}$ (reduction with ferrous ammonium sulphate), respectively $+300 \text{ mV}$ (untreated electrode).

Oxidized electrodes have positive rest potentials and show characteristic reduction waves indicating the reduction of oxidized sites formed during the pretreatment. The value of the rest potentials as well as the shape of the chronopotentiograms depend on the pretreatment procedures used (curves 2, 3, 4, 5, Fig. 1). The longer the anodization, the positive the rest potentials observed. In case of long standing anodization on the cathodic chronopotentiograms appears also a second reduction wave. The "oxide film" formed is not stable, the rest potentials as well as the reduction transition times decay with the increase of the duration of washing after the treatment (Fig. 2).

Considering the values of the rest potentials and cathodic transition times, as well as their rate

of decay on washing as a measure of the degree of the oxidation of the electrodes one can state that KMnO_4 and CrO_3 yielded a more oxidized electrode than HNO_3 . The most oxidized electrodes were obtained electrochemically. The degree of oxidation seems to increase with the potential of anodization, — respectively with the strength of the oxidizing agents used (HNO_3 , CrO_3 , KMnO_4) as well as with the duration of the pretreatment.

Anodic chronopotentiograms of pretreated electrodes in 1 N H_2SO_4 are shown in Fig. 3.

Initially oxidized electrodes showed no further oxidation (curves 1 and 2, Fig. 3). The values of the rest potentials after pretreatment varied again parallel with the standard potentials of the pretreatment agents used. Thus the chronopotentiogram of an anodized electrode at +1500 mV, begins at approx. +950 mV (curve 1, Fig. 3), whereas that of the treated electrode with conc. HNO_3 begins at approx. +600 mV only (curve 2, Fig. 3).

In both cases the potential raised rapidly till the electrodes became poised with the oxidation of the water. The electrodes subjected to a reducing pretreatment with ferrous ammonium sulphate (or untreated) showed considerably less rest potential than the oxidized ones, but a

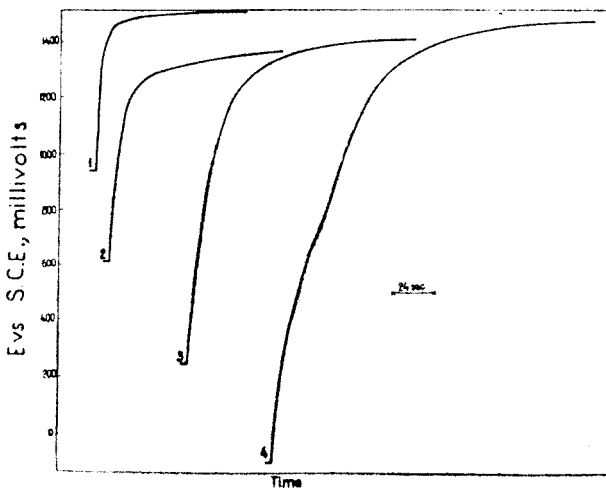


Fig. 3. Anodic chronopotentiograms of pretreated graphite electrodes in 1 N H_2SO_4 , $i = 50 \mu\text{A}$. Key: 1. oxidized at +1500 mV (vs. SCE); 2. oxidized with cc. HNO_3 ; 3. reduced with ferrous ammonium sulphate or untreated; 4. reduced with cathodization at -600 mV (vs. SCE).

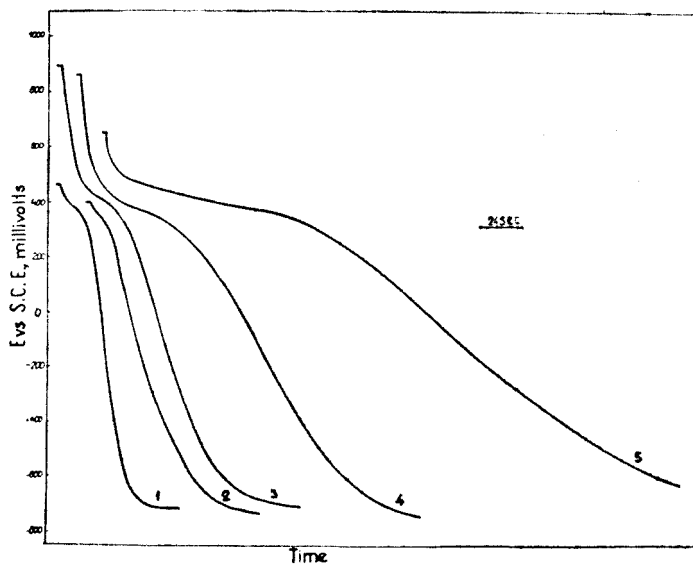


Fig. 4. Cathodic chronopotentiograms of $10^{-3} \text{M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 1 N H_2SO_4 with graphite electrodes. Key: 1. untreated; 2. reduced; 3. anodized at +1500 mV; 4. oxidized with KMnO_4 ; 5. oxidized with CrO_3 .

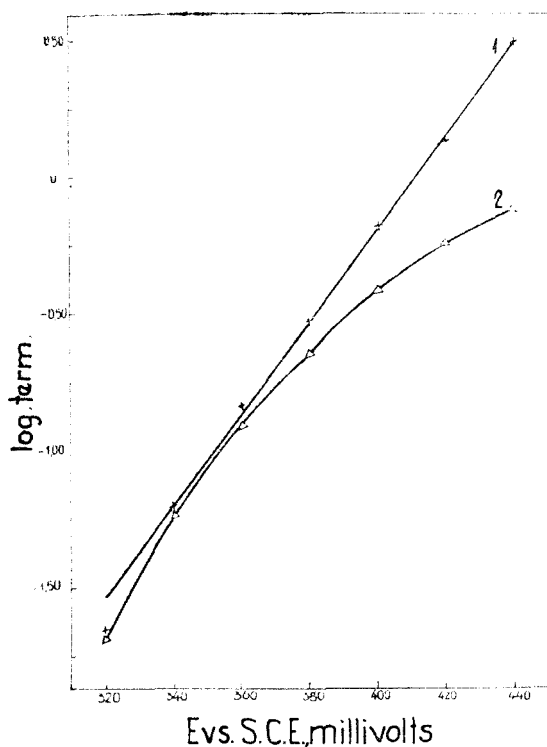


Fig. 5. Test of the reversibility of the chronopotentiometric reduction of the ferricyanide ion on untreated graphite electrodes:

1. for reversible process. 2. for irreversible process.

The reduction wave of $K_3[Fe(CN)_6]$ on a reduced electrode is poorly defined (curve 2, Fig. 4). A well formed wave appears on an untreated electrode (curve 1, Fig. 4) at approx. 400 mV. The same wave appears on an anodized electrode too (curve 3, Fig. 4) as well as on the chemically oxidized electrode (curves 4 and 5, Fig. 4). On oxidized electrodes the increase of τ values was observed most likely due to the simultaneous oxide film reduction. At the same time the reproducibility of the results decreased and the rest potentials varied considerably. Chemically oxidized electrodes yielded distorted chronopotentiograms.

The most reproducible results were obtained with untreated electrodes. The constancy of the $i\tau^{1/2}/C$ ratio indicates that the electrode process is entirely diffusion controlled. The mean value of the chronopotentiometric constant was $i\tau^{1/2}/C = 190 \text{ A. sec.}^{1/2} \text{ ml. mol}^{-1}$. This corresponds to an effective electrode surface area $A = 0,74 \text{ cm}^2$, considering $D = 0,89 \cdot 10^{-5}$ for the ferricyanide ion [13]. The apparent geometric area being $0,64 \text{ cm}^2$, a roughness factor 1,16 could be calculated. The reversibility of the electrode process was tested by plotting $\log \left[\left(\frac{\tau}{t} \right)^2 - 1 \right]$ vs. E (reversible processes), respectively $\log \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 \right]$ vs. E (irreversible processes). The experimental data yield a straight line only in the first case indicating, together with the equality of cathodic and anodic $E_{1/4}$ values, that

distinct oxidation wave was not observed (curve 3, Fig. 3). The oxidation wave appears only on curve 4 (Fig. 3) representing the chronopotentiogram of a cathodized electrode at -600 mV .

From the chronopotentiograms of the graphite electrodes taken at increasing time intervals after the pretreatment one can conclude that oxidative pretreatment procedures have no long standing effect. The variations produced on the surface of the electrodes seem to disappear slowly and the electrodes reach in a state which we call untreated, having very similar properties with the reduced surfaces.

In order to investigate other electrochemical properties of the pretreated electrodes as well, the ferricyan ferrocyan and the V^{5+}/V^{4+} systems were studied chronopotentiometrically using pretreated graphite working electrodes.

The cathodic chronopotentiograms of a $10^{-3} \text{ M } K_3[Fe(CN)_6]$ solution in $1 \text{ N } H_2SO_4$ are shown in Fig. 4.

the process is reversible in accordance with earlier investigations [11] (Fig. 5). No utilizable data were obtained with pretreated (oxidized or reduced) electrodes.

The oxidation wave of $K_4[Fe(CN)_6]$ appears only on untreated or reduced electrodes (curve 5, Fig. 7) at approx. +400 mV and shows no significant differences with the pretreatment procedure used. The process is diffusion controlled and reversible in this case too.

Cathodic chronopotentiograms of a $2 \cdot 10^{-3} M NH_4VO_3$ solution in $1 N H_2SO_4$ are represented in Fig. 6.

The chronopotentiograms on cathodized electrodes (curve 1, Fig. 6) show no reduction of V(V). The reduction occurs on electrodes reduced with ferrous ammonium sulphate as well as on untreated or oxidized ones (curves 2-5, Fig. 6). In each case the reduction waves are well formed but the reduction potentials as well as the τ values (for the same concentration) show considerable fluctuations depending on the pretreatment procedure used. The electrode process is diffusion controlled and irreversible.

Some anodic chronopotentiograms of the V^{4+} ions are represented in Fig. 7.

The oxidation wave of V^{4+} appears well formed on cathodized or untreated electrodes (curve 1, Fig. 7) as well as on anodized or with cc. HNO_3 oxidized electrodes (curve 3, Fig. 7).

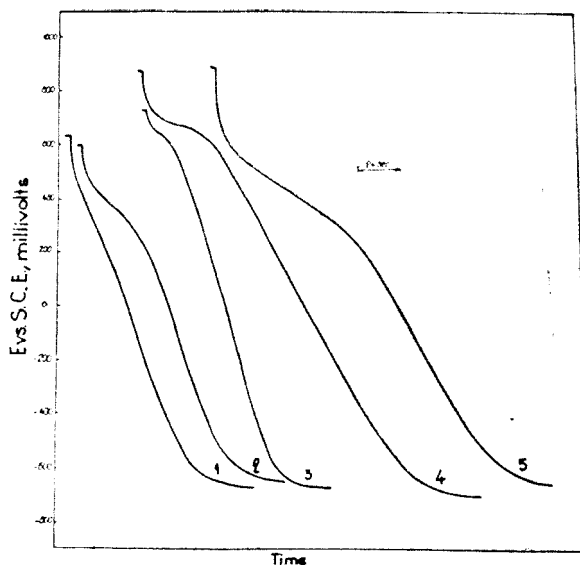


Fig. 6. Cathodic chronopotentiograms of a $2 \cdot 10^{-3} M NH_4VO_3$ solution in $1 N H_2SO_4$ on pretreated electrodes.

Key:

1. cathodized at 0 volt;
2. reduced with ferrous ammonium sulphate;
3. untreated;
4. oxidized anodically at +1150 mV;
5. oxidized with $KMnO_4$, $i = 60 \mu A$.

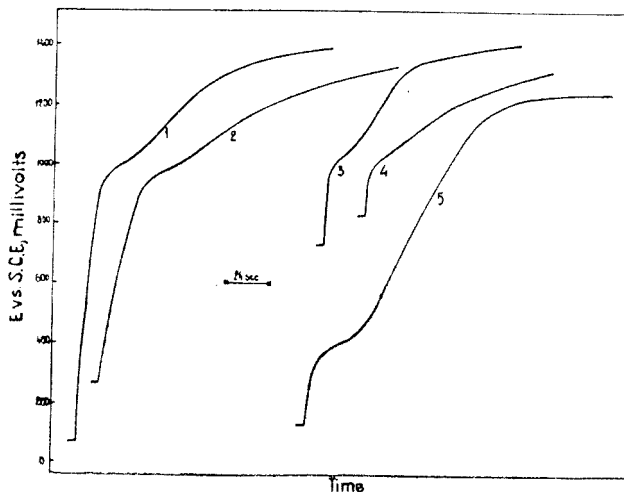


Fig. 7. Anodic chronopotentiograms of a $4 \cdot 10^{-3} M VOSO_4$ in $1 N H_2SO_4$ on pretreated electrodes. Key: 1. cathodized or untreated; 2. reduced with ferrous ammonium sulphate; 3. oxidized electrolytically or with HNO_3 ; 4. oxidized with $KMnO_4$ or CrO_3 ; 5. Anodic chronopotentiogram of ferrocyanide ion on untreated electrode.

Pretreatment with ferrous ammonium sulphate or oxidation with KMnO_4 or CrO_3 causes the distortion of the oxidation wave (curve 2, Fig. 7) or its disappearance (curve 4, Fig. 7). The best shaped and most reproducible oxidation waves were obtained with anodized electrodes ($> +1300$ mV). One can see that the pretreatment affects considerably the shape of the chronopotentiograms of the V system, and in most cases the same pretreatment affects differently the oxidation of V(V) and the reduction of V(IV) respectively, demonstrating newly the irreversible character of this system.

Conclusions. It has been established that the surface state of the graphite electrode can be altered with suitable chemical or electrochemical pretreatment procedures. The surfaces obtained after pretreatment can be characterized with their anodic or cathodic chronopotentiograms. The chronopotentiograms obtained show that both oxidative and reducible pretreatments have no long standing effect. There were observed significant differences in the voltammetric behaviour of the ferricyan/ferrocyan, and $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ systems on graphite electrodes, according to the pretreatment procedures used. Reproducible cathodic chronopotentiograms of ferricyanide ion were obtained only with untreated electrodes, whereas the oxidation wave of the ferrocyanide ion appears only on untreated or reduced electrodes. V(V) did not reduce at all on cathodized electrodes. It reduces only on chemically reduced, oxidized or untreated electrodes. Chemical and electrochemical oxidation (or reduction) yield apparently different electrode surfaces. The overall electrode process is irreversible, the irreversibility decreasing on oxidized surfaces.

A quantitative study of the phenomena observed is in progress.

(Received October 14, 1967)

REFERENCES

1. S. S. Lord and L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **26**, 284 (1954).
2. R. N. Adams, *Analyt. Chem.*, **30**, 1576 (1959).
3. C. Olson and R. N. Adams, *Analyt. Chim. Acta*, **27**, 582 (1960).
4. Gy. Farsang, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **45**, 163 (1965).
5. F. A. Schultz and Th. Kuwana, *J. Electroanalyt. Chem.*, **10**, 95 (1965).
6. H. A. Laitinen and D. R. Rhodes, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 413 (1962).
7. H. E. Zittel and F. J. Miller, *Analyt. Chem.*, **37**, 200 (1965).
8. G. Mamantov, D. E. Freeman, F. J. Miller and H. E. Zittel, *J. Electroanalyt. Chem.*, **9**, 305 (1965).
9. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd. Ed. Interscience, New York, 1958.
10. P. Delahay and T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953).
11. J. B. Morris and J. M. Schempi, *Analyt. Chem.*, **31**, 286 (1959).
12. F. J. Miller and H. E. Zittel, *J. Electroanalyt. Chem.*, **7**, 116 (1964).
13. J. Heyrovsky and J. Kuta, *Principles of Polarography*. Publ. House of the Czechoslovak Acad. of Sci., Prague, 1965, p. 105.

STUDIUL CRONOPOTENȚIOMETRIC AL EFECTULUI DE PRETRATAMENT LA ELECTRODUL DE GRAFIT

(Rezumat)

S-a urmărit efectul tratamentului asupra comportării voltametrice a electrodului de grafit. Suprafețele obținute în urma tratamentului aplicat au fost caracterizate prin cronopotențioamele anodice și catodice ale electrodului în H_2SO_4 1 N, precum și prin comportarea cronopotențiomtrică a sistemelor

ferrocian/ferician și V^{4+}/V^{5+} pe acești electrozi. S-au aplicat tratamente oxidative și reductive atât pe cale chimică (HNO_3 conc., CrO_3 , $KMnO_4$, respectiv soluție de sulfat feros amoniacal), cit și pe cale electrochimică. Tratamentele nu au efect de lungă durată. S-au obținut cronopotențiograme de reducere reproductibile ale ionului ferician numai pe electrod netratat, iar unda de oxidare a ferrocianului apare numai pe electrod netratat sau redus. $V(V)$ nu se reduce pe electrod redus electrochimic doar pe electrod oxidat, netratat sau redus cu sare feroasă. Pe electrod netratat sistemul ferrocian/ferician este reversibil, iar V^{4+}/V^{5+} este ireversibil. Ireversibilitatea descrește pe suprafețe oxidate.

Tratamente oxidative (sau reducătoare) realizate pe cale chimică, respectiv electrochimică dau suprafețe cu proprietăți electrochimice diferite.

Studiul cantitativ al fenomenelor observate este în curs.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

(Резюме)

Авторы исследовали эффект обработки на вольтамперметрическое поведение графитового электрода. Поверхности, полученные вследствие примененной обработки были охарактеризованы анодными и катодными хронопотенциограммами электрода в H_2SO_4 I н, а также хронопотенциометрическим поведением систем ферроциан /феррициан и V^{4+}/V^{5+} на этих электродах. Были применены окислительные и восстановительные обработки как химическим (концентрированная HNO_3 , CrO_2 , $KMnO_4$, соответственно раствор ферросульфата), так и электрохимическим путём. Сработки не имеют длительного эффекта. Получены воспроизводимые восстановительные хронопотенциограммы феррицианового иона лишь на необработанном или восстановленном электроде, а окислительная волна ферроциана возникает лишь на необработанном или восстановленном электроде, а лишь на окисленном электроде, необработанном или восстановленном с помощью соли железа (II). На необработанном электроде система ферроциан /феррициан является обратимой, а V^{4+}/V^{5+} является необратимой. Необратимость убывает на окисленных поверхностях.

Окислительные (или восстановительные) обработки, осуществлённые химическим, соответственно электрохимическим путём, дают поверхности с неодинаковыми электрохимическими свойствами.

Количественное исследование отмеченных явлений продолжается.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII
ORGANICI (XXIX)

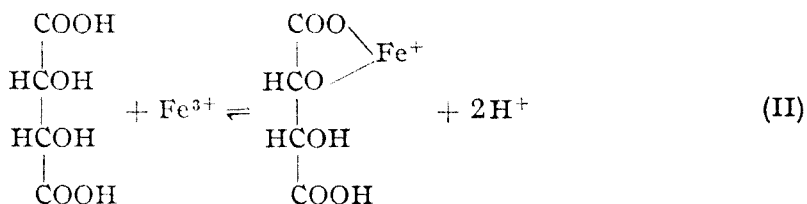
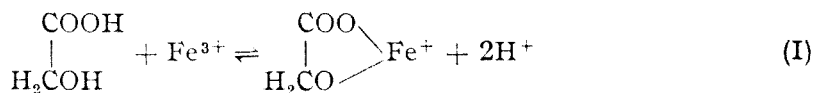
Contribuții la studiul potențiometric al feriglicolaților și feritartraților
în mediu acid

de

ZENO ANDREI

În comunicări anterioare [1 — 4] au fost expuse rezultatele obținute, prin metode potențiometrice și spectrofotometrice, asupra reacției în mediu apos dintre ionul Fe(III) și acidul glicolic, respectiv acidul tartric. S-a constatat [1, 2] că adăugarea unei soluții 0,1 *m* de acid glicolic sau de acid tartric la o soluție 0,1 *m* de sare ferică — avînd pH-ul de 1,5 — este însoțită de o scădere remarcabilă a pH-ului, curbele Job [5] (ΔpH — compoziție) prezentînd minime evidente la raportul de amestecare 1:1. La acest raport scăderea pH-ului a fost de aproape 0,2 unități de pH pentru acidul glicolic și de 0,4 unități de pH pentru acidul tartric (la forța ionică $\mu = 0,18$).

Urmărind spectrofotometric [3, 4] dependența de pH a stabilității complexelor formați, s-a dovedit că atît acidul glicolic, cît și cel tartric, formează cu ionul Fe(III) complecși de natură chelatică prin eliminarea a doi ioni de hidrogen din hidroxiaacid și fixarea ionului Fe(III) la cîte un atom de oxigen al unei grupe carboxilice și a uneia hidroxilice, după schemele de reacție

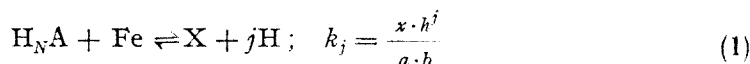


S-au calculat constantele de echilibru ale celor două reacții prin determinarea pe cale fotometrică a concentrației complexului, într-un domeniu spectral astfel ales încît să absoarbă practic doar acesta.

Concentrația complexului format mai poate fi însă evaluată și din măsurători potențiometrice. Într-adevăr, deoarece în condițiile experimentale (pH : 1,0 — 1,5)

are loc formarea unui singur complex, fiind excluse alte reacții concurente, cu excepția celor de disociație a hidroxiacidului și de hidroliză a ionului Fe(III) — ale căror constante de echilibru sînt bine cunoscute —, apare posibilitatea de a calcula concentrația complexului din creșterea Δh a concentrației ionilor de hidrogen, ce rezultă în urma amestecării soluțiilor de sare ferică și de hidroxiacid. Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute, pe această cale, în studiul echilibrului dintre ionul Fe(III) și acidul glicolic, respectiv tartric.

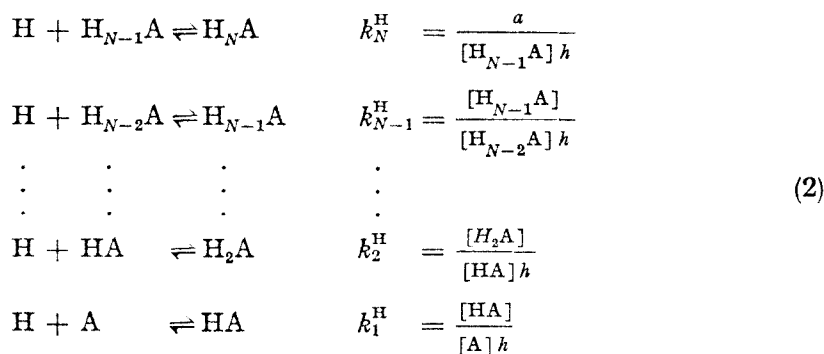
Calculul constantelor de echilibru ale reacțiilor (I) și (II). În mod general reacția, în mediu apos, dintre hidroxiacidul $H_N A$ (unde N este numărul maxim de protoni disociabili din grupările carboxilice) și ionul Fe(III), avînd constanta de echilibru k_j , poate fi scrisă sub forma



unde pentru simplitate au fost omise sarcinile electrice ale partenerilor de reacție și au fost utilizate următoarele notații:

- j — numărul de protoni disociați de către ionul Fe(III) din molecula neutră a hidroxiacidului $H_N A$,
- x — concentrația molară de echilibru a complexului X format,
- h — concentrația molară de echilibru a ionilor de hidrogen,
- a — concentrația molară de echilibru $[H_N A]$ a moleculelor nedisociate de hidroxiacid,
- b — concentrația molară de echilibru $[Fe^{3+}]$ a ionilor Fe(III) liberi.

Concomitent cu această reacție au loc, în prezența apei, și echilibrele acido-bazice ale hidroxiacidului:



caracterizate de constantele de formare $k_N^H, k_{N-1}^H, \dots, k_2^H, k_1^H$ ale speciilor ionice ce rezultă prin disocierea acidă a lui $H_N A$. Concentrația molară totală a_0 a hidroxiacidului va fi, conform bilanșului de material:

$$a_0 = x + [A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_N A] = x + \sum_0^N [H_n A] \quad (3)$$

După B j e r r u m [6] „funcția de formare” \bar{n}_H a hidroxiacidului $H_N A$ — în molecula căruia ionul A^{N-} se consideră drept ion central, iar protonul drept

ligand — este numărul mediu de protoni fixați la un ion A^{N-} sau, cu alte cuvinte, numărul mediu de atomi de hidrogen încă nedisociați din molecula $H_N A$, adică

$$\bar{n}_H = \frac{[HA] + 2[H_2A] + \dots + N[H_N A]}{[A] + [HA] + [H_2A] + \dots + [H_N A]} = \frac{\sum_0^N n[H_n A]}{\sum_0^N [H_n A]} \quad (4)$$

sau

$$\bar{n}_H = \frac{N \sum_0^N [H_n A] - \sum_0^N (N - n)[H_n A]}{\sum_0^N [H_n A]} \quad (5)$$

și combinată cu (3) devine

$$\bar{n}_H = \frac{N(a_0 - x) - \sum_0^N (N - n)[H_n A]}{(a_0 - x)} \quad (6)$$

unde $N(a_0 - x)$ reprezintă concentrația maximă posibilă a ionilor de hidrogen ce ar rezulta în ipoteza că tot hidroxiacidul necomplexat ar fi disociat.

Eliminînd în (4) concentrațiile speciilor $H_n A$ cu ajutorul constantelor respective de formare (2) se obține relația

$$\bar{n}_H = \frac{k_1^H \cdot h + 2k_1^H \cdot k_2^H \cdot h^2 + \dots + N \cdot k_1^H \cdot k_2^H \dots k_N^H \cdot h^N}{1 + k_1^H \cdot h + k_1^H \cdot k_2^H \cdot h^2 + \dots + k_1^H \cdot k_2^H \dots k_N^H \cdot h^N} \quad (7)$$

care prin introducerea constantelor globale de formare $K_n^H = k_1^H k_2^H \dots k_n^H$ ale fiecărei specii $H_n A$, devine

$$\bar{n}_H = \frac{\sum_0^N n K_n^H \cdot h^n}{\sum_0^N K_n^H \cdot h^n} \quad (8)$$

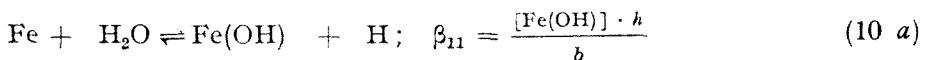
dacă se consideră $K_0^H = 1$. Relația (8) permite calculul lui \bar{n}_H cu ajutorul constantelor de formare ale hidroxiacidului.

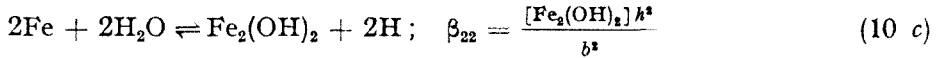
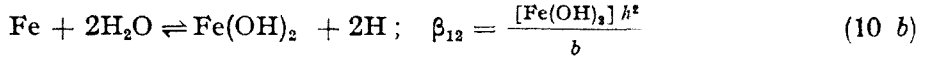
Concentrația de echilibru $[H_N A]$ a moleculelor de hidroxiacid nedisociate este

$$a = (a_0 - x) \frac{K_N^H \cdot h^N}{\sum_0^N K_n^H \cdot h^n} \quad (9)$$

și se obține prin eliminarea concentrațiilor $[A]$; $[HA]$; \dots ; $[H_{N-1}A]$ din ecuația (3) cu ajutorul constantelor de formare (2) ale hidroxiacidului.

Totodată și celălalt partener de reacție, ionul $Fe(III)$, este implicat în reacțiile de hidroliză cu apa:





care au constantele de echilibru β_{11} , β_{12} și β_{22} .

Concentrația molară totală b_0 de sare ferică va fi

$$b_0 = x + b + [\text{Fe}(\text{OH})] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2] \quad (11)$$

sau înlocuind concentrațiile produșilor de hidroliză ai Fe(III) cu ajutorul constantelor de echilibru (10)

$$b_0 = x + b \left(1 + \frac{\beta_{11}}{h} + \frac{\beta_{12}}{h^2} + 2 \frac{\beta_{22} b}{h^2} \right) = x + b(1 + p) \quad (12)$$

unde

$$p = \frac{\beta_{11}}{h} + \frac{\beta_{12}}{h^2} + 2 \frac{\beta_{22} b}{h^2}$$

Din ecuația (12) rezultă pentru concentrația b de echilibru a ionilor Fe(III) liberi

$$b = \frac{b_0 - x}{1 + p} \quad (13)$$

Concentrația de echilibru h a ionilor de hidrogen, existentă în soluția apoasă care conține hidroxiacidul H_NA , sarea ferică și eventual un adaos convenabil de acid mineral tare HY (HClO_4 , HNO_3), va fi suma concentrațiilor ionilor de hidrogen rezultați prin disociația acidului mineral (h_Y), prin disociația hidroxiacidului organic (h_A), prin hidroliza ionilor ferici liberi (h_B) și prin formarea complexului (h_X)

$$h = h_Y + h_A + h_B + h_X \quad (14)$$

Dacă se ține seama de faptul că acidul HY este total disociat și făcînd bilanțul de material referitor la ionii de hidrogen, pe baza ecuațiilor (1), (2) și (10), se găsesc următoarele expresii:

$$h_Y = [\text{HY}]$$

$$h_A = N[\text{A}] + (N-1)[\text{HA}] + (N-2)[\text{H}_2\text{A}] + \dots + [\text{H}_{N-1}\text{A}] = \sum_0^N (N-n)[\text{H}_n\text{A}] \quad (15)$$

$$h_B = [\text{FeOH}] + 2[\text{Fe}(\text{OH})_2] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2] \quad (16)$$

și

$$h_X = j \cdot x$$

Ținînd cont și de ecuațiile (6) și (10) rezultă pentru h_A și h_B relațiile

$$h_A = (N - \bar{n}_H)(a_0 - x) \quad (17)$$

și

$$h_B = b \cdot q \quad (18)$$

unde prin q s-a notat suma

$$q = \frac{\beta_{11}}{h} + 2 \frac{\beta_{12}}{h^2} + 2 \frac{\beta_{22}b}{h^2}$$

Substituind valoarea lui b din (13) în (18) se obține expresia

$$h_B = \frac{q}{1+p} (b_0 - x) = r(b_0 - x) \quad (19)$$

în care

$$r = \frac{q}{1+p}$$

Prin urmare concentrația h de echilibru a ionilor de hidrogen, în soluțiile ce conțin sare ferică și hidroxiaacid organic în concentrații inițiale de b_0 și a_0 , va fi

$$h = [\text{HY}] + (N - \bar{n}_{\text{H}})(a_0 - x) + r(b_0 - x) + jx \quad (20)$$

În presupunerea că nu are loc formarea complexului în aceste soluții, concentrația ipotetică h' , a ionilor de hidrogen calculată prin deducții similare cu cele de mai sus, este dată de expresia:

$$h' = [\text{HY}] + (N - \bar{n}'_{\text{H}})a_0 + r'b_0 \quad (21)$$

unde

$$\bar{n}'_{\text{H}} = \frac{\sum_0^N nK_n^{\text{H}}(h')^n}{\sum_0^N K_n^{\text{H}}(h')^n}$$

$$r' = \frac{q'}{1+p'}; \quad q' = \frac{\beta_{11}}{h'} + 2 \frac{\beta_{12}}{(h')^2} + 2 \frac{\beta_{22}b'}{(h')^2}$$

și

$$p' = \frac{\beta_{11}}{h'} + \frac{\beta_{12}}{(h')^2} + 2 \frac{\beta_{22}b'}{(h')^2}$$

Surplusul Δh de ioni H^+ rezultați prin formarea complexului va fi deci

$$\Delta h = h - h' = (\bar{n}'_{\text{H}} - \bar{n}_{\text{H}})a_0 + (r - r')b_0 + (j - N + \bar{n}_{\text{H}} - r)x \quad (22)$$

de unde se obține pentru concentrația x a complexului format expresia

$$x = \frac{\Delta h + \Delta \bar{n}_{\text{H}}a_0 + \Delta r b_0}{j - (N - \bar{n}_{\text{H}} + r)} \quad (23)$$

în care

$$\Delta \bar{n}_{\text{H}} = \bar{n}_{\text{H}} - \bar{n}'_{\text{H}} \text{ și } \Delta r = r' - r$$

Deoarece expresia (23) conține implicit și concentrația b de echilibru a ionilor Fe(III) — prin intermediul lui r — evaluarea concentrației de echilibru x a complexului se efectuează prin aproximări succesive, luîndu-se în prima aproximație $x = \Delta h/j$.

Introducând valorile lui x , a și b , din (23), (9) și (13), în expresia constantei de echilibru k_j (1), rezultă.

$$k_j = \frac{x \cdot h^j}{(a_0 - x)(b_0 - x)} \cdot (1 + p) \cdot \frac{\sum_0^N K_n^H \cdot h^n}{K_N^H \cdot h^N} \quad (24)$$

unde j se determină prin încercări succesive, pînă cînd valoarea lui k_j nu mai variază cu concentrația partenerilor de reacție.

Partea experimentală. S-au măsurat pH-urile unor soluții apoase ce conțineau hidroxiacid organic și azotat feric, în concentrații molare totale a_0 și b_0 , obținute prin amestecarea în anumite proporții a două soluții inițiale izomolare (0,1 *m*) de azotat feric și de acid glicolic, respectiv de acid tartric.

Concentrațiile h' ale ionilor de hidrogen, care ar exista în amestecuri în lipsa formării complexului, s-au evaluat cu ajutorul ecuației (21), prin aproximări succesive. În primă aproximație s-a admis că, neformîndu-se complexul, concentrația ionilor de hidrogen din amestec este aditivă în raport cu concentrațiile ionilor de hidrogen din soluțiile inițiale. Pentru simplificare soluțiile inițiale au fost aduse, în prealabil, la același pH prin acidularea soluțiilor 0,1 *m* de acid glicolic și de acid tartric cu un adaos potrivit de acid azotic. În felul acesta, în prima aproximație, concentrația h' este egală chiar cu concentrațiile ionilor de hidrogen din soluțiile inițiale.

S-a lucrat la o forță ionică $\mu = 0,5$, păstrată constantă cu azotat de sodiu.

Datele experimentale astfel obținute, la temperatura de 25°C, figurează în tabelele 1 și 2, alături de valorile calculate ale lui x și k_j , cu ajutorul ecuațiilor (23) și (24), pentru toate valorile posibile ale lui

Tabel 1

Calculul constantelor k_1 și k_2 pentru sistemul
Fe(III) — acid glicolic ($\mu = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)

a_0	b_0	pH	$h \cdot 10^2$	$h' \cdot 10^2$	$j = 1$		$j = 2$	
					$x \cdot 10^2$	k_1	$x \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$
0,00	0,10	1,48	3,31	—	—	—	—	—
0,10	0,00	1,49	3,24	—	—	—	—	—
0,01	0,09	1,41	3,89	3,16	$> a_0$	—	0,66	4,15
0,09	0,01	1,37	4,27	3,12	$> b_0$	—	0,62	3,71
0,02	0,08	1,35	4,47	3,14	$> a_0$	—	1,05	3,58
0,08	0,02	1,31	4,90	3,04	$> b_0$	—	1,02	3,76
0,03	0,07	1,30	5,01	3,11	2,86	27,1	1,36	4,05
0,07	0,03	1,28	5,25	3,03	2,64	9,2	1,28	3,78
0,05	0,05	1,27	5,37	3,06	2,98	4,2	1,46	3,60

Tabel 2

Calculul constantelor k_1 , k_2 și k_3 pentru sistemul
Fe(III) — acid tartric ($\mu = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)

a_0	b_0	pH	$h \cdot 10^2$	$h' \cdot 10^2$	$j = 1$		$j = 2$		$j = 3$	
					$x \cdot 10^2$	k_1	$x \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10$	$x \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$
0,00	0,10	1,47	3,39	—	—	—	—	—	—	—
0,10	0,00	1,47	3,39	—	—	—	—	—	—	—
0,01	0,09	1,35	4,47	3,33	$> a_0$	—	0,96	7,01	0,62	0,21
0,09	0,01	1,30	5,01	3,31	$> b_0$	—	0,95	6,27	0,63	0,27
0,02	0,08	1,23	5,89	3,30	$> a_0$	—	1,83	6,67	1,20	0,50
0,08	0,02	1,19	6,46	3,22	$> b_0$	—	1,83	7,68	1,21	0,64
0,03	0,07	1,14	7,25	3,21	$> a_0$	—	2,58	7,80	1,70	1,01
0,07	0,03	1,11	7,76	3,18	$> b_0$	—	2,56	8,30	1,70	1,21
0,05	0,05	1,07	8,51	3,16	$> a_0, b_0$	—	3,11	6,51	2,06	1,54

j (la acidul glicolic $j:1$ și 2 , iar la acidul tartric $j:1$; 2 și 3). Pentru calcul s-au utilizat din literatură următoarele valori ale constantelor de hidroliză a ionilor Fe(III) [7]

$$\log \beta_{11} = -2,74; \log \beta_{12} = -6,05 \text{ și } \log \beta_{22} = -2,85$$

a constantei de formare a acidului glicolic [8]

$$\log k_1^H = 3,712$$

și ale constantelor de formare ale acidului tartric [8]

$$\log k_1^H = 3,94 \text{ și } \log k_2^H = 2,88$$

Măsurătorile au fost efectuate cu un pH-metru electronic tip MV 11 (Clamann und Grahnert), folosind electrozi de sticlă etalonați cu soluție de italat acid de potasiu 0,05 m , pH = 4,00 la 25°C [9]. În scopul de a compensa efectul forței ionice, relativ ridicată, asupra electrozilor de sticlă, aceștia au mai fost etalonați și cu ajutorul unor soluții tampon de acid clorhidric, de concentrație cunoscută, avind pH-ul cuprins între 1,2 și 1,9 și aceeași forță ionică ($\mu = 0,5$) ca și amestecurile cercetate [10].

Discuția rezultatelor. Examinind valorile date în tabele reiese în mod evident că în ambele sisteme se obțin constante veritabile doar când $j = 2$. Pentru $j = 1$, rezultă valori imposibile ($x > a_0$ sau $x > b_0$) sau care variază monoton, iar când $j = 3$ (la acidul tartric) valoarea lui k_3 crește continuu cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen. Dispersia relativ mare a valorilor constantelor calculate este explicabilă dacă se ține seama de domeniul puternic acid în care s-a lucrat, unde și precizia electrozilor de sticlă este mai redusă. Pentru a micșora la minim erorile în determinarea pH-ului măsurătorile au fost repetate pînă la obținerea unor valori reproductibile.

Valorile medii ale constantelor de echilibru, obținute pe această cale, sînt într-o concordanță satisfăcătoare cu cele calculate anterior spectrofotometric [3, 4] (tabelul 3), confirmîndu-se concluzia că ionul feric formează chelați cu acidul glicolic și cu acidul tartric, chiar și în mediu puternic acid (pH ≈ 1), după schemele de reacție (I) și (II).

(Intrat în redacție la 19 octombrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **7**, [2], 59 (1962).
2. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10** [1], 121 (1965).
3. G. Niac și Z. Andrei, Rev. Roum. Chim., **12**, 801 (1967).
4. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **11**, [2], 119 (1966).
5. P. Job, Ann. chem. **10**, 113 (1928).
6. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
7. D. D. Perrin, J. Chem. Soc., **1959**, 1710.
8. R. K. Cannon și A. Kibrick, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2314 (1938).
9. H. T. S. Britton *Hydrogen Ions* vol. I, Chapman and Hall Ltd, London, 1955, pag. 319-334.
10. R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek și A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 519 (1959).

Tabel 3

Valorile constantelor k_2 calculate pe cale spectrofotometrică [3, 4] și potențiometrică

Sistemul studiat	μ	$k_2 \cdot 10$	
		Spectro- fotometric	Potențio- metric
Fe(III) — acid glicolic	0,18	1,52	—
	0,28	1,05	—
	0,50	—	0,380
	1,00	0,292	—
Fe(III) — acid tartric	0,17	8,90	—
	0,28	7,00	—
	0,50	—	7,18
	1,00	2,17	—

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXIX)

К потенциометрическому исследованию ферригликолятов и ферритартратов в кислой среде

(Резюме)

Используя собственный метод вычисления, автор вычислил константы равновесия реакции между ионом Fe(III) и гликолевой и винной кислотами, в сильно кислой среде (pH:1,0 — 1,5). Найдены средние значения $k_2 = 3,80 \cdot 10^{-2}$ для комплекса с гликолевой кислотой и $k_2 = 0,718$ для комплекса с винной кислотой ($\mu = 0,5$). Автором установлено, что в этой области pH ион Fe(III) образует хелаты с двумя гидроксикислотами, смещая по двум протонам из их молекулы.

COMPLEXES OF TRIVALENT METALS WITH ORGANIC
HYDROXY ACIDS (XXIX)

Contributions to Potentiometric Study of Ferriglycolates and Ferritartrates in Acid Medium

(Summary)

Using a new method of calculation, the equilibrium constants of the reaction between the Fe (III) ion and the glycolic and tartaric acids, in strong acid medium (pH:1.0 — 1.5) were estimated. The mean value found for the complex with glycolic acid is $k_2 = 3.80 \times 10^{-2}$ and for that with tartaric acid ($\mu = 0.5$) is $k_2 = 0.718$. It has been found that within this pH domain the Fe (III) ion forms chelates with the two hydroxy acids, displacing two protons from their molecule.

MOLECULAR ORBITAL CALCULATION OF HAMMETT'S ρ CONSTANT FOR 2-X-PHENYLTHIAZOLE-4-CARBOXYLIC ACIDS

by

OSSI HOROWITZ and IOAN ZSAKÓ

By the large field of experimental values it correlates, Hammett's equation [1] is one of the basic relations of the physical organic chemistry, in spite of its empirical, approximate and limited nature. The first attempt of theoretical calculation of the Hammett constants is Jaffé's approach [2]. In the following years, two chief methods were used with that end in view, the isolated molecule approximation and the localization approximation [3].

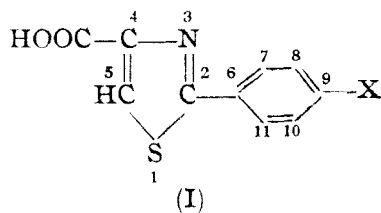
In the isolated molecule approximation, Jaffé assumed a proportionality between the π charge density at the point of attachment of the reaction centre, and the Hammett's σ constants. He used a similar method to study the reaction constant ρ .

Though his suppositions were criticized as being too rough approximations [4], his results are, at least qualitatively, in agreement with experiment. In the treatment of the constants Jaffé used the Coulson's and Longuet-Higgins' method of polarizabilities [5].

We made, in this paper, an attempt to calculate the reaction constant ρ in Hammett's equation

$$\rho K_X = \rho K_H + \rho \sigma \quad (1)$$

for 2-X-phenylthiazole-4-carboxylic acids (I). In equation (1) K_X and K_H stand for the acidity constant of substituted and unsubstituted (I), σ is the Hammett constant of the substitute X.



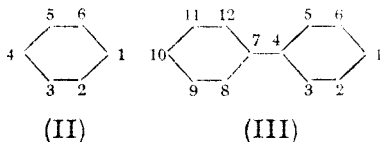
In Hammett's treatment the dissociation of substituted benzoic acids is considered as standard reaction ($\rho = 1$). The reaction constant ρ shows the degree in which the effect of the substitute is transmitted to the reaction centre. The variation of the acidity constant is due to the electronwithdrawing or electron

repulsive effect of the substitute, transmitted to the reaction centre (carboxylic group). The introduction of a substitute can be considered as a perturbation applied to the atom s . This perturbation causes an electron charge density variation in the reaction centre, at atom r . We can obtain the reaction constant ρ in first approximation, taking the ratio between the electronic charge density variation at the atom r in the considered molecule and in the standard one :

$$\rho = \frac{\Delta q_r}{\Delta q_r^0} \quad (2)$$

where Δq_r stands for the electronic charge density variation at the reaction centre, and Δq_r^0 for the same thing in the standard molecule.

In order to apply Jaffé's treatment, the models (II) and (III) were used first, model (II) for the standard benzoic acid, and model (III) for the compounds (I). We considered that the introduction of a substitute in position 1 of (II) can be taken into account, varying the value of the Coulomb integral α at the atom 1, and the variation of the electronic charge density Δq_4 at atom 4 can be taken as Δq_r^0 in equation (2), since we can presume the reaction centre, the carboxylic group, to be bound on atom 4.



For the molecule (I) we used the model (III). Since (I) is a nonalternant molecule, for which the method of polarizabilities does not fit, in model (III), the sulphur atom is represented by two atoms [8, 9], according to a method used by Longuet-Higgins [6]. Thus, model (III) will represent molecule (I), nonsubstituted, if atom 12 is considered to be a nitrogen atom. Consequently, the Coulomb integrals will be $\alpha_8 = \alpha_9 = \alpha_S$, $\alpha_{12} = \alpha_N$ and $\alpha_i = \alpha_C$ for all the other atoms. Similarly, we must take $\beta_{7,8} = \beta_{9,10} = \beta_{SC}$, $\beta_{7,12} = \beta_{11,12} = \beta_{CN}$ and $\beta_{i,j} = \beta_{CC}$ for all the other adjacent i and j atoms (and of course, a zero resonance integral $\beta_{i,j}$ for nonadjacent atoms).

Perturbation was applied to carbon atom 1, and the charge density variation was followed at atom 11.

The perturbing effect of the introduction of the substitute X, can be taken into account, varying the value of α at the atom 1, from 0 to 1. Jaffé used also the auxiliary inductive parameter δ , for which he proposed the value 1/3, considered by other authors [7] as being too large. Thus the charge density variation at the atom r can be calculated with the formula

$$\Delta q_r = \Delta \alpha_1 \sum_s \delta^{n_s} \pi_{rs} \quad (3)$$

where n_s is the number of bonds between atom 1 and atom s on the shortest way and π_{rs} stands for the atom-atom polarizability defined by Coulson and Longuet-Higgins

$$\pi_{rs} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s} \quad (4)$$

i.e. it is the variation of the electronic charge density at the atom r due to the variation of the Coulomb integral α_s at the atom s . Coulson and Longuet-Higgins proposed the following formula for these atom-atom polarizabilities

$$\pi_{rs} = 4 \sum_{j=1}^m \sum_{k=m+1}^n \frac{c_{rj} c_{sj} c_{rk} c_{sk}}{\epsilon_j - \epsilon_k} \quad (5)$$

where ϵ_j stands for the energies of the occupied molecular orbitals, ϵ_k for the energies of the empty molecular orbitals, c_{rj} , c_{sj} , c_{rk} , c_{sk} — are the LCAO coefficients of the atomic orbitals of the atom r and s respectively, in the expression of the occupied (j) and unoccupied (k) molecular orbitals.

Since the perturbations caused by the variation of different parameters are considered to be additive, the charge variation at the atom 11, when the perturbation is applied to the atom 1, will be the same in model (III), with all carbon atoms, as in the model where 12 is N and 8 and 9 stand for an S atom. That is why a more simple model (III) was used.

In the unperturbed molecules (II) and (III) the charges on all atoms are equal to 1 (Coulson-Rushbrooke theorem). The charges in the perturbed molecule (II), when $\alpha_1 = 1$, were calculated with the aid of the atom-atom polarizabilities, and with both $\delta = 1/3$ and $\delta = 0$ inductive parameter values. The obtained results, together with the charge variation at atom 4 are given in Table 1.

For the molecule (III) the secular equation was solved, the coefficients of the atomic orbitals were determined and the atom-atom polarizabilities π_{rs} were calculated. The obtained values are given in Table 2. Using these results, the charge densities were determined for the perturbed molecule (III), taking $\alpha_1 = 1$. The corresponding values are given in Table 3.

Table 1

Electron charge densities for perturbed (II)

Position	Charge	
	$\delta = 1/3$	$\delta = 0$
1	1.098	1.133
2, 6	0.982	0.948
3, 5	0.988	1.003
4	0.962	0.966
Δq_4	-0.038	-0.034

Table 2

Atom-atom polarizabilities in (III)

r	s	$\pi_{r,s}$	r	s	$\pi_{r,s}$
1	1	0.4110	2	2	0.3957
	2,6	-0.1529		3	-0.1636
	3,5	0.0145		4	0.0073
	4	-0.0905		5	-0.0974
	7	0.0056		6	0.0097
	8,12	-0.0175		7	-0.0009
	9,11	0.0004		8,12	0.0007
	10	-0.0156		9,11	0.0001
	3	0.4240		4	0.3445
	4	-0.1343		7	-0.0256
3	5	0.0044			
	7	0.0108			
	8,12	-0.0210			

Table 3

Electron charge densities for perturbed (III)

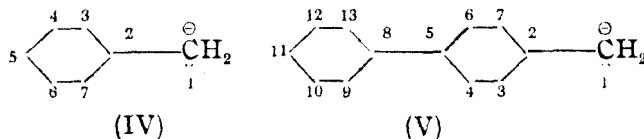
Position	Charge	
	$\delta = 1/3$	$\delta = 0$
1	1.103	1.137
2,6	0.9845	0.949
3,5	0.990	1.004
4	0.966	0.970
7	1.003	1.002
8,12	0.993	0.994
9,11	1.000	1.000
10	0.994	0.995

As seen from this table, $\Delta q_{11} = 0$, which would give

$$\rho = \frac{\Delta q_{11}(\text{III})}{\Delta q_4(\text{II})} = 0$$

Therefore, this model is inadequate for the calculation of ρ .

We tried to improve our models by including in the delocalized π -system the substitute as well. Thus we carried out the same calculations, using models (IV) and (V). In these models the substitute atom 1 is included, as a standard substitute $-\dot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$, with $\beta_{12} = 1$ and $\alpha_1 = 0$. This substitute is then perturbed, by assuming an $\alpha_1 = 1$ for it.



The atom-atom polarizabilities π_{5s} for the molecule (IV) are given in Table 4. The charge variation on atom 5 is found to be $\Delta q_5 = -0.1349$, taking $\delta = 1/3$, and $\Delta q_5 = -0.1163$ respectively, for $\delta = 0$.

Table 4

Polarizabilities $\pi_{5,s}$ in (IV)	
s	$\pi_{5,s}$
1	-0.1163
2	-0.0397
3,7	-0.0043
4,6	-0.1323
5	0.429

Table 5

Polarizabilities $\pi_{12,s}$ in (V)	
s	$\pi_{12,s}$
1	-0.00117
2	0.00008
3,7	-0.0004
4,6	0.00057
5	0.00141

In the case of molecule (V), the secular equation was solved, the coefficients of the AO were obtained and $\pi_{12,s}$ values were calculated. The obtained results are given in Table 5. The polarizabilities for $s > 7$ are not given in this table, since they have no importance here for these atoms δ^{ns} having too small values, to give a sensible variation Δq . The polarizability values are here also very small, and for the charge variation on atom 12 the following results were obtained:

$\Delta q_{12} = -0.0012$ ($\delta = 1/3$) and $\Delta q_{12} = -0.00117$ ($\delta = 0$). These charge density variations allowed us to calculate ρ :

$$\rho = 0.0089 \quad (\delta = 1/3) \quad \text{and} \quad \rho = 0.010 \quad (\delta = 0).$$

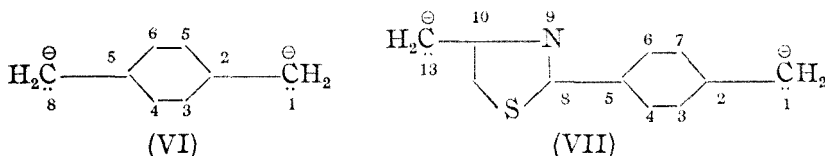
The obtained results are better than in our first approach, but the ρ -values are still far too small.

We can hope a further improvement of the results by including in the delocalized π -system the reaction centre too, also as a standard substitute $-\dot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$, contributing with 2 electrons to the π -system. In the case of model (IV), this increases the symmetry of the molecule, but in the case of the model (V), where this substitute is bound on atom 12, it leads to the disappearance of all the symmetry elements except the only symmetry plane, identical with the plane of the molecule. Since this is the nodal plane of the atomic orbitals which form the MO of our system, it cannot simplify the secular determinant. Thus, calculations will be complicated, involving the expansion of a 14th order determinant and the calculation of all the 14 roots of the secular equation.

Finally, we made an attempt to calculate the charge density variations, without using polarizabilities.

In this case we are not obliged to take 2 atoms for the only S-atom, since calculations can also be carried out on nonalternant molecules. Thus, the secular determinant will be only of the 13th order. Further, since we have not to calculate

polarizabilities, we do not need all the roots of the secular equation, which considerably lessens the labour. For these calculations models (VI) and (VII) were used. We presumed in both cases the standard substitutes $-\ddot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$ to contribute with 2 electrons. Sulphur atom contributes to the π -system with an atomic orbital occupied by 2 electrons. Thus, we presumed a π -electron system of 10 electrons in (VI) and of 16 electrons in (VII).



The variation of $\alpha_1 = 0$ to $\alpha_1 = 1$ was performed, and the charge density variation on the atom 8 (VI) and 13 (VII) was followed. The following parameters were used [8]:

$$\alpha_s = \alpha_c; \alpha_N = \alpha_c + 0.5\beta; \beta_{CC} = \beta_{NC} = \beta; \beta_{SC} = 0.8\beta$$

For the molecule (VI) the following secular equation was obtained:

$$(m^2 - 1)(m^6 + cm^5 - 7m^4 - 6cm^3 + 11m^2 + 7cm - 1) = 0 \quad (6)$$

In this equation $c = 0$ for the unperturbed state, and $c = 1$ for the perturbed one.

The secular equation for (VII) obtained by expansion of the secular determinant can be given in the form:

$$\begin{aligned} (m^2 - 1)[m^{11} + (c + 0.5)m^{10} + (0.5c - 12.28)m^9 - (11.28c + 5.14)m^8 - \\ - (4.64c - 52.16)m^7 + (42.88c + 18.90)m^6 + (15.26c - 89.48)m^5 - \\ - (63.16c + 31.02)m^4 - (22.04c - 53.48)m^3 + (30.40c + 18.28)m^2 + \\ + (9.92c - 5.76)m - (2.56c + 0.32)] = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

This equation contains the factor $(m^2 - 1)$ corresponding to antisymmetric orbitals, linear combinations of atomic orbitals of the atoms 3, 4, 6, 7, though the molecule has no symmetry elements, able to make equivalent the atoms 3 and 7, 4 and 6 respectively.

The roots of these equations were obtained with a ± 0.001 accuracy, using the Newton-Raphson method, and the coefficients of the AO were calculated. The energies of the MO and the corresponding coefficients of the AO for molecule (VI), unperturbed and perturbed, are given in Tables 6 and 7 respectively.

Table 6

MO-energies and AO-coefficients for the unperturbed (VI)

$E(\beta)$	$c_{1,8}$	$c_{2,5}$	c_3	c_4	c_6	c_7
-2.170	0.199	-0.4325	0.370	-0.370	-0.370	0.370
-1.481	0.358	-0.530	0.214	0.214	0.214	0.214
-1.000	0.0	-0.0	0.500	-0.500	0.500	-0.500
-0.311	0.576	-0.179	-0.2605	0.2605	0.2605	-0.2605
0.311	0.576	0.179	-0.2605	-0.2605	-0.2605	-0.2605
1.000	0.0	0.0	0.500	0.500	-0.500	-0.500
1.481	0.358	0.530	0.214	-0.214	-0.214	0.214
2.170	0.199	0.4325	0.370	0.370	0.370	0.370

MO-energies and AO-coefficients for the perturbed (VI)

$E(\beta)$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8
- 2.145	0.128	-0.403	0.367	-0.385	0.459	0.385	0.367	0.214
- 1.396	0.235	-0.562	0.275	0.178	-0.523	0.178	0.275	0.375
- 1.000	0.0	0.0	0.500	0.500	0.0	0.500	0.500	0.0
- 0.121	0.299	-0.335	0.129	0.350	0.087	0.350	-0.129	0.717
0.724	0.628	-0.173	0.378	-0.100	0.305	0.100	0.378	0.422
1.000	0.0	0.0	0.500	0.500	0.0	-0.500	0.500	0.0
1.686	0.537	0.368	0.043	-0.296	-0.542	-0.296	0.043	0.322
2.251	0.395	0.495	0.359	0.314	0.347	0.314	0.359	0.154

The energies of MO occupied with electrons and the corresponding coefficients of the AO for the unperturbed and perturbed molecule (VII), are given in Tables 8 and 9.

MO-energies and AO-coefficients

$E(\beta)$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
- 0.248	0.354	0.088	0.166	0.129	0.134	0.129
0.049	0.644	0.032	-0.322	0.047	0.319	0.047
0.712	0.022	0.016	-0.005	-0.019	0.009	0.019
0.804	0.298	0.240	-0.052	-0.282	0.174	0.282
1.000	0.0	0.0	0.500	0.500	0.0	0.500
1.470	0.314	0.461	0.182	0.194	0.466	0.194
2.037	0.215	0.429	0.331	0.246	0.171	0.246
2.333	0.091	0.212	0.201	0.258	0.402	0.258

MO-energies and AO-coefficients

$E(\beta)$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
- 0.201	0.126	-0.152	-0.048	0.162	0.015	0.162
0.438	0.508	-0.285	-0.316	0.147	0.379	0.147
0.713	0.014	-0.004	-0.009	-0.002	0.007	-0.002
0.957	0.458	0.021	0.239	0.206	-0.042	0.206
1.000	0.0	0.0	0.500	0.500	0.0	-0.500
1.630	0.475	0.300	0.006	-0.289	-0.478	-0.289
2.124	0.394	0.443	0.273	0.137	0.019	0.137
2.352	0.223	0.301	0.243	0.270	0.392	0.270

The charge densities for the perturbed and unperturbed molecule (VI) and (VII), were calculated with the simple Hückel method and these are given in Tables 10 and 11.

The variation of the charge density on the atoms 8 (VI) and 13(VII) has the following values:

$$\Delta q_{8(\text{VI})} = -0.025 \text{ and } \Delta q_{13(\text{VII})} = -0.009$$

which gives for the reaction constant the value

$$\rho = 0.36.$$

This result can be compared with our experimental values [9]. The acidity constants of some 2-X-phenylthiazole-4-carboxylic acids in various aethanol-water mixtures were measured and the Hammett's reaction constant for each solvent was calculated. The extrapolated values are $\rho = 0.17$ in pure water and $\rho = 1.04$ in pure aethanol. Since the ρ value of the standard reaction, of the dissociation of substituted benzoic acids, depends also on the solvent, being 2.278 in aethanol we must compare with our calculated value the ratio of ρ constants obtained for the considered reaction and for the standard one. This ratio will be for the dissociation of the 2-X-phenylthiazole-4-carboxylic acids 0.17 in water

Table 8

for the unperturbed molecule (VII)

c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}	c_{13}
-0.166	-0.291	0.186	0.151	0.387	-0.309	-0.611
-0.322	0.111	-0.289	0.020	-0.113	-0.032	0.402
-0.005	0.030	-0.520	-0.080	-0.576	-0.613	0.113
-0.052	0.426	0.282	-0.340	-0.133	0.292	-0.423
-0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.182	-0.298	0.062	0.358	0.221	-0.042	0.243
0.331	-0.144	-0.342	-0.381	-0.247	-0.154	-0.187
0.201	0.423	0.411	0.329	0.216	0.219	0.141

Table 9

for the perturbed molecule (VII)

c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}	c_{13}
-0.048	-0.326	0.274	0.139	0.395	-0.273	-0.690
-0.316	-0.128	-0.310	0.147	0.039	-0.162	0.335
-0.009	0.009	0.503	0.098	-0.570	-0.627	0.137
0.239	-0.451	-0.205	0.352	0.174	-0.231	0.368
-0.500	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.006	-0.202	0.139	0.259	0.226	0.012	0.220
0.273	-0.235	-0.376	-0.376	-0.245	-0.181	-0.177
0.243	0.382	0.359	0.283	0.186	0.193	0.120

Table 10

Electronic charge densities in unperturbed and perturbed (VI)

Position	Charge density	
	Unperturb.	Perturb.
1	1.664	1.856
2	1.064	1.045
3,7	1.136	1.080
4,6	1.136	1.137
5	1.064	1.029
8	1.664	1.639

Table 11

Electronic charge densities in unperturbed and perturbed (VII)

Position	Charge density	
	Unperturb.	Perturb.
1	1.565	1.829
2	1.016	0.963
3,7	1.134	1.086
4,6	1.027	1.031
5	1.116	1.056
8	1.135	1.137
9	1.515	1.511
10	1.054	1.049
11	1.337	1.317
12	1.261	1.235
13	1.682	1.673

and 0.46 in aethanol. Thus, the agreement of the above calculated $\rho = 0.36$ with the experiment, can be considered to be satisfactory, although the used treatment is a very rough one.

In conclusion, the MO-theory, even in the simple Hückel approximation, is able to give the possibility to calculate ρ values in reasonable good agreement with the experimental ones.

(Received November 4, 1967)

REFERENCES

1. L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 96 (1937).
2. H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **20**, 279, 778, 1554 (1952), **21**, 415 (1953); *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 274 (1955).
3. F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.* **72**, 773 (1953).
4. M. J. S. Dewar and P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3539 (1962).
5. C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **191**, 39 (1947); *A* **192**, 16 (1948); See [7] Chapt. 4.
6. H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 173, (1949); See [7], Chapt. 5.
7. A. Streitwieser Jr., „MO Theory for Organic Chemists” J. Wiley and Sons, New York, 1961, Chapt. 5.
8. *Ibidem*, p. 135.
9. A. Benkő, J. Zsakó and P. Nagy, *Chem. Ber.*, **100**, 2178 (1967).

CALCULUL CONSTANTEI HAMMETT ρ CU AJUTORUL METODEI ORBITALELOR
MOLECULARE PENTRU ACIZII 2-X-FENILTIAZOL-4-CARBOXILICI

(Rezumat)

Folosind metoda de perturbație a lui Jaffé s-au efectuat calcule pentru modelele (II)-(V) fără a obține rezultate acceptabile. Calculind densitatea sarcinii electronice în aproximația Hückel pentru modelele (VI) și (VII), neperturbate și perturbate s-a obținut pentru constanta de reacție valoarea de $\rho = 0,36$. Valorile experimentale cuprinse într-o lucrare anterioară pentru diferite amestecuri alcool-apă variind între 0,17 și 0,46, valoarea calculată poate fi considerată ca fiind în concordanță multumitoare cu datele experimentale.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ГАММЕТА ρ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ
ДЛЯ 2-Х-ФЕНИЛТИАЗОЛ-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Р е з ю м е)

Используя метод пертурбации Джаффе, авторы произвели вычисления для моделей (II)—(V), однако не получили приемлемых результатов. Вычисляя плотность электронного заряда в аппроксимации Хюккеля для непертурбированных и пертурбированных моделей (VI) и (VII), получено для реакционной константы значение $\rho = 0,36$. Так как экспериментальные значения, полученные в одной предыдущей работе для различных спиртно-водных смесей находятся между 0,17 и 0,46, вычисленное значение можно считать в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

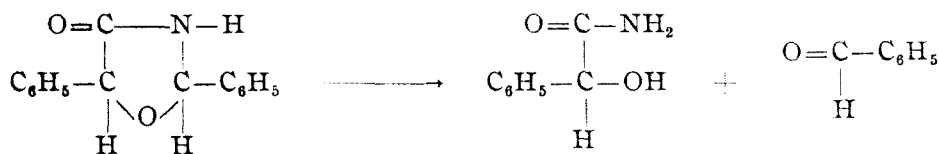
FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR—(4) (V)*

Scindarea ciclului oxazolidonic—(4) 2,5-disubstituit în mediu acid

de

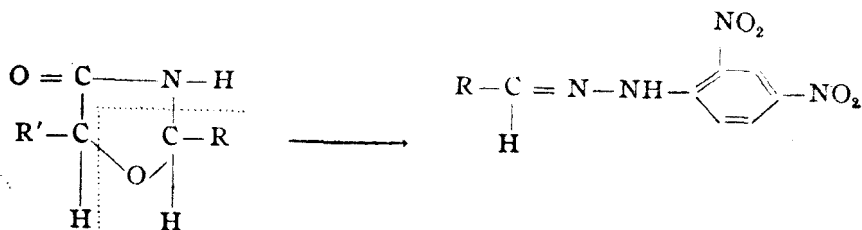
MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

Pentru a elucida structura oxazolidonelor-(4), E. Fischer [2] a încălzit 2,4-difeniloxazolidona-(4) (I) în prezența apei la 180°C timp mai îndelungat, când a avut loc o hidroliză cu desfacerea ciclului, obținând o moleculă de benzaldehidă și una de amidă mandelică :



I. Studiind această scindare hidrolitică a ciclului oxazolidonic, am putut constata că prezența ionilor de hidrogen influențează mult mersul hidrolizei, astfel încît desfacerea heterociclului se petrece la temperatură mult mai scăzută, uneori chiar la temperatura ambiantă, în funcție de natura și concentrația acizilor.

Într-o lucrare anterioară [3] am discutat comportarea oxazolidonelor(4) 2,5-disubstituite față de acid clorhidric 2n cu un conținut de 2,4-dinitrofenilhidrazină 1%, care prin fierbere timp de 2 ore, se scindează, rezultînd 2,4-dinitrofenilhidrazonile carbonilderivaților corespunzători substituentului din poziția 2 a heterociclului :

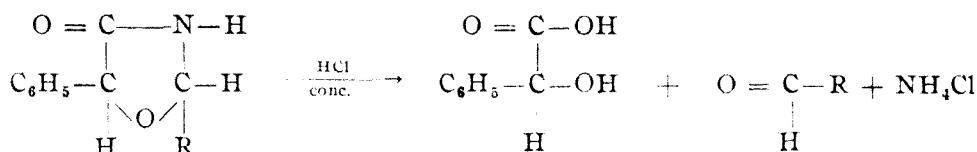


- | | |
|---|------------------------------------|
| I. R = C ₆ H ₅ | R' = C ₆ H ₅ |
| II. R = C ₆ H ₄ NO ₂ (p) | R' = C ₆ H ₅ |
| III. R și H = (CH ₂) ₅ | R' = C ₆ H ₅ |

* Nota IV vezi [1].

Mărind concentrația acidului clorhidric, heterociclul suferă scindarea și la o temperatură mai scăzută. Astfel, lucrând cu acid clorhidric conc. (35%) în suspensie eterică, oxazolidonele-(4) 2,5-disubstituite suferă o hidroliză chiar la temperatura ambiantă (20–22°C), ceea ce se exteriorizează prin dizolvarea suspensiei în stratul eteric și se dovedește la izolarea produșilor obținuți.

Față de hidroliza în HCl 2n prin fierbere timp de 2 ore, această hidroliză în prezența acidului clorhidric conc. la 20° are avantajul că, pe lângă componentul carbonilic derivat de la C₂ al heterociclului, s-a putut izola și componentul derivat de la C₅, deci acidul mandelic, precum și o cantitate circa stoechiometrică de clorură de amoniu:



- I. R = C₆H₅
 II. R = C₆H₄NO₂(p)
 III. R și H = (CH₂)₅

Am constatat că electronoafinitatea substituenților în poziția 2 influențează mult stabilitatea heterociclului oxazolidonic-(4). Astfel, funcția NO₂ în poziția para

Acidul folosit			Oxazolidona-(4)-		Temperatura °C	Timpul necesar ore	Componentul format de la C ₂
denumirea	conc. %	cant. ml	denumirea	cant. g.			
HCl	35	50	2,5-difenil- (I)	1,0	20–22	120	benzaldehyda
HCl	35	50	2-p. nitrofenil-5-fenil-(II).	1,0	20–22	240	p. nitrobenzaldehyda
HCl	35	50	2-spirociclohexiliden-5-fenil-, (III).	1,0	20–22	2	ciclohexanona
CH ₃ COOH	100	50	2,5-difenil-, (I)	5,0	fierbere	5	benzaldehyda
CH ₃ COOH	100	50	2-p. nitrofenil-5-fenil-, (II).	5,0	fierbere	7	p. nitrobenzaldehyda
CH ₃ COOH	100	10	2-spirociclohexiliden-5-fenil-, (III).	2,0	fierbere	4	ciclohexanona
HCOOH	98	5	2,5-difenil-, (I).	2,0	baia de apă	5	benzaldehyda
HCOOH	98	10	2-p. nitrofenil-5-fenil-, (II).	2,0	baia de apă	8	p. nitrobenzaldehyda
HCOOH	98	6	2-spirociclohexiliden-5-fenil (III).	2,0	baia de apă	1	ciclohexanona
HCOOH	98	2	2-fenil-5-spirociclohexiliden-, (IV).	0,8	baia de apă	1	ciclohexanona

a ciclului benzenic legat la atomul C₂ mărește stabilitatea heterociclului, care se desface doar după 10 zile, pe cînd în cazul fenilului nesubstituit, aceasta are loc după 5 zile, la 20°C.

Din contră, efectul respingător de electroni al aliciclului în poziția 2 micșorează stabilitatea heterociclului oxazolidonic, astfel încît are loc o hidroliză practic totală după 1 oră.

Menționăm că atît HCl 2*n* (respectiv 4*n*) la temperatura de fierbere, precum și acidul clorhidric conc. la 20°C, pe baia de apă sau la fierbere timp de circa 10 ore, nu acționează de loc asupra oxazoliilor corespunzători.

Am putut constata de asemenea stabilitatea diferită a ciclului oxazolidonic în funcție de caracterul substituentului în poz.2, respectiv 5 a heterociclului și folosind acizii organici în locul acidului clorhidric apos.

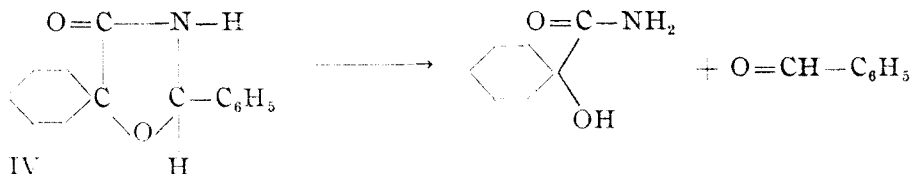
Prin încălzirea acestor oxazolidone-(4) cu acid acetic glacial se desface heterociclul în două componente, una fiind derivatul carbonilic derivat de la C₂ al heterociclului, care se pune în evidență sub forma de 2,4-dinitrofenilhidrazonă, iar partea cealaltă a heterociclului, derivată de la C₅, se izolează sub forma de α -hidroxiacid.

Această hidroliză decurge de asemenea în timp diferit în funcție de substituenți. În timp ce I se hidrolizează circa 90% pe baia de apă în prezența acidului acetic glacial timp de 4 ore, substanța II necesită timp dublu, circa 8 ore, în condițiile analoge. Spirooxazolidona reacționează mult mai ușor — chiar după 3 ore scindarea este aproape cantitativă.

Tabel 1

Identificat sub forma de 2,4-dinitrofenil-hidrazonă		Componentul format de la C ₅			Produsul secundar
g	p.t. °C	Denumirea	Cantit. g	p.t. °C	
0,65	235 (dioxan)	acid mandelic	0,4	118 (benzen-benzină)	NH ₄ Cl
0,75	318—9 (dioxan)	acid mandelic	0,4	118 (benzen-benzină)	NH ₄ Cl
0,4	160 (etanol)	acid mandelic	0,3	118 (benzen-benzină)	NH ₄ Cl
2,5	235 (dioxan)	acid mandelic	1,8	118 (benzen-benzină)	I. nereacționat
3,3	320 (dioxan)	acid mandelic	2,0	118 (benzen-benzină)	II. nereacționat
0,55	160 (etanol)	acid mandelic	0,35	118 (benzen-benzină)	III. nereacționat
2,0	235 (dioxan)	amida mandelică	0,8	132 (etanol)	—
2,1	320 (dioxan)	amida mandelică	0,8	132 (etanol)	—
0,7	160 (etanol)	amida mandelică	0,5	132 (etanol)	—
0,4	235 (dioxan)	amida hexahidrobenzoică	0,2	125—6 (acetat de etil)	—

Sub acțiunea acidului formic 98% la temperatura băii de apă, ciclul oxazolidonic se desface, suferind o hidroliză mai puțin avansată decât în celelalte două cazuri prezentate. Și în cazul acesta se formează derivatul carbonilic corespunzător radicalului de la C₂, care se identifică cu ajutorul 2,4-dinitrofenilhidrazinei, restul heterociclului însă rămâne nehidrolizat, deci sub formă de α -hidroxiamidă. În cazul I, II și III s-a izolat amida mandelică pe lângă benzaldehidă, p.nitrobenzaldehydă, respectiv ciclohexanonă. iar 2-fenil-5-spiro-ciclohexiliden-oxazolidona (IV) se scindează în benzaldehidă și amida acidului α -oxihexahidrobenczoic, cu p.t. 125—126°, care s-a dovedit a fi identică cu oxiamida sintetizată pe altă cale [4].



De asemenea și în prezența acidului formic, timpul necesar hidrolizei variază. În timp ce I se hidrolizează după 5 ore prin încălzire pe baia de apă, II necesită 8 ore, iar spirooxazolidonele III și IV se hidrolizează total după 1 oră de încălzire în acid formic. În tabelul 1 sînt date rezultatele diferitelor hidrolize a oxazolidonelor(4), 2,5-disubstituite.

Partea experimentală. 1. *Hidroliza cu acid clorhidric concentrat.* 1 g oxazolidonă-(4) 2,5-disubstituită (I, II, III) se suspendă în 20,4 ml eter și i se adaugă 50 ml HCl conc. (35%). Se lasă la temperatura ambiantă în vas închis timpul necesar pentru hidroliză completă, timp în care se dizolvă total, se diluează cu apă, cu un volum dublu, se extrage cu eter. După uscarea soluției eterice se duce la sec, reziduul carbonilic se identifică sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazonă.

Soluția acidă inițială se evaporă la sec, pe baia de apă, reziduul solid după recristalizare din benzen-benzină se identifică a fi acid mandelic.

La recristalizarea acidului mandelic rămîne o cantitate echivalentă de clorură de amoniu formată în timpul hidrolizei restului amidic.

2. *Hidroliza cu acid acetic glacial.* Se fierbe oxazolidona-(4) (I, II, III) în acid acetic glacial timpul necesar hidrolizei. Soluția răcită se tratează cu apă, și oxazolidona nereacționată ce precipită se îndepărtează prin filtrare.

Soluția apoasă acetică se extrage cu eter, după uscarea eterului se evaporă la sec, reziduul carbonilic se identifică sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazonă.

Soluția apoasă se duce la sec pe baia de apă, acidul mandelic rămas se recristalizează din benzen-benzină.

3. *Hidroliza cu acid formic 98%.* Se încălzește oxazolidona-(4) (I, II, III și IV) în acid formic 98% pe baia de apă timpul necesar pentru hidroliză. După răcire soluția se diluează cu apă, componentul carbonilic se extrage din soluție cu eter și se identifică sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazonă.

Soluția apoasă acidă se evaporă la sec pe baia de apă, reziduul solid după recristalizare se identifică în cazul I, II și III a fi amidă mandelică, în cazul IV este identic cu amidă acidului α -oxihexahidrobenczoic.

(Intrat în redacție la 4 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **11** [2], 115 (1966).
2. E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges., **29** 205 (1896).
3. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **11** [1], 115 (1966).
4. P. J. Tarbourich, Compt. rend, **149**, 604 (1909).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ--(4) (V)

Расщепление 2,5-двухзамещённого оксазолидонного-(4) цикла в кислой среде

(Резюме)

В продолжении авторы исследуют [3] устойчивость 2,5-двухзамещённого оксазолидонного-(4), гетероцикла, изменяя условия гидролиза и изучая полученные продукты расщепления, а также время, необходимое для гидролиза в зависимости от природы заместителей, находящихся в положениях 2 и 5 (см. таблицу I).

Установлено, таким образом, что концентрированная HCl действует даже при комнатной температуре, причём получается карбонильный производный C₂, который был идентифицирован при помощи 2,4-ДНФГ, и α -гидроксикислота C₅. Время, необходимое для гидролиза, повышается, если в положении 2 находится электрооаффинный заместитель (I, II) и уменьшается в случае электронодонорного заместителя (III).

Эти вещества имеют сходные поведения и по отношению к ледяной уксусной кислоте, при нагреве на водяной бане.

В присутствии 98%-ной HCOOH при температуре водяной бани, гидролиз останавливается на образовании α -гидроксиамида C₅ помимо карбонильного производного C₂, идентифицированного как и в случае уксусной кислоты при помощи 2,4-ДНФГ. Время этого гидролиза также испытывает решительное влияние электроотрицательности, соответственно электроположительности заместителя в положениях 2 и 5 оксазолидонного гетероцикла.

FORMATION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLIDONS-(4) (V)

Scindement du cycle oxazolidonique(4) 2,5-disubstitué en milieu acide

(Résumé)

Nous poursuivons nos recherches [3] en étudiant la stabilité de l'hétérocycle oxazolidonique-(4) 2,5-disubstitué, tout en variant le milieu d'hydrolyse et en observant les produits de scindement obtenus, ainsi que le temps nécessaire à l'hydrolyse en fonction de la nature des substituants aux positions 2 et 5 (v. tableau I).

On a constaté ainsi que l'HCl concentré agit à la température même de l'ambiance en donnant le composant carbonyle dérivé du C₂ et qui a été identifié avec le 2,4-DNPH, ainsi qu'un α -hydroxyacide dérivé du C₅. Le temps nécessaire à l'hydrolyse s'accroît si à la position 2 il se trouve un substituant en électrono-affinité (I, II) et décroît dans le cas d'un substituant donneur d'électrons (III).

Ces substances ont un comportement similaire aussi à l'égard de l'acide acétique glacial lors du chauffage en bain-marie.

En présence de l'HCOOH de 98%, à la température du bain-marie, l'hydrolyse s'arrête à la formation de l' α -hydroxyamide dérivée du C₅, en dehors du composant carbonyle dérivé du C₂, identifié — comme dans le cas de l'acide acétique — à l'aide du 2,4-DNPH. La durée de ces hydrolyses est de même décisivement influencée respectivement par l'électronégativité ou l'électropositivité du substituant aux positions 2 et 5 de l'hétérocycle oxazolidonique.

ACȚIUNEA P-NITROZODIMETILANILINEI ASUPRA ACIDULUI PIRUVIC ȘI A DERIVAȚILOR SĂI (IV)*

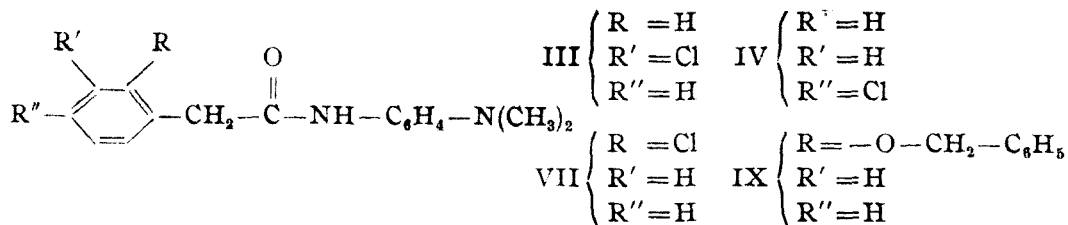
de

MARIA IONESCU, MARGARETA RUSE și MIOARA MĂRIE

Într-o lucrare anterioară [2] s-a precizat că atât acidul fenilpiruvic cât și acizii nitro-fenilpiruvici, se decarboxilează sub acțiunea p-nitrozodimetilanilinei, obținându-se final p-dimetil-amino-fenilacetanilidele corespunzătoare.

Am urmărit în continuare influența altor substituenți grefați pe inelul benzenic din acidul fenilpiruvic, asupra reacției de decarboxilare în prezența p-nitrozodimetilanilinei. Astfel au fost studiați acizii o-, m- și p-clorfenilpiruvici, precum și acidul o-benziloxifenilpiruvic, și s-a putut observa că în toate aceste cazuri decarboxilarea are loc, însă produșii la care se ajunge sînt diferiți în funcție de poziția substituentului în nucleul aromatic.

La condensarea acidului m- sau p-clorfenilpiruvic (I, II) cu p-nitrozodimetilanilina, în mediu de etanol, la temperatura ambiantă se observă o degajare de bioxid de carbon și se izolează p-dimetilamino-m-clor, respectiv p-clorfenilacetanilida (III, IV):



Pentru dovedirea constituției, anilidele III și IV au fost obținute și prin sinteză directă, plecînd de la clorura acidului m- sau p-clorfenilacetic și p-aminodimetilanilină. Substanțele obținute astfel sînt identice cu cele rezultate în reacțiile de mai sus.

Făcînd să reacționeze acidul o-clorfenilpiruvic (V) cu p-nitrozodimetilanilina — lucrînd în aceleași condiții ca în cazurile anterioare —, are loc de asemenea degajare de bioxid de carbon și precipită o substanță galbenă (VI) cu p.t. 96°. Produsul VI în soluție piridinică în prezență de clorură de benzoil se transformă într-o

* Nota III vezi citatul [1].

substanță cu p.t. 165°, care nu este un benzoil derivat, ce se urmărea a fi obținut, ci p-dimetilamino-o-clorfenilacetanilida (VII).

Anilida VII a fost obținută și prin condensarea clorurii acidului o-clorfenilacetic cu p-amino-dimetilanilina.

Prin hidroliza acidă a substanțelor VI și VII s-au izolat produși identici și anume acidul o-clorfenilacetic și p-fenilen-dimetilanilina.

Prin condensarea acidului o-benziloxifenilpiruvic (XI) cu p-nitrozodimetilanilina — analog ca și în cazul acidului o-clorfenilpiruvic — s-a izolat un produs cu p.t. 104° (VII), care în soluție piridinică în prezență de clorură de benzoil se transformă în p-dimetilamino-o-benziloxifenilacetanilida (IX), p.t. 158°. Dovada de constituție a fost făcută prin sinteza directă, pornind de la clorura acidului o-benziloxifenilacetic (XII) și p-aminodimetilanilina.

Comparând rezultatele obținute mai sus cu cele anterioare [2], când s-au condensat acizii nitrofenilpiruvici cu p-nitrozodimetilanilina, reiese că în cazul acizilor fenilpiruvici substituți în para sau meta — indiferent de natura substituenților — se izolează un singur produs și anume anilida acidului fenil-acetic corespunzător.

La acizii fenilpiruvici substituți în orto- cu diferiți substituenți ca: nitro-, clor-, sau benziloxi-, în urma reacției de decarboxilare, se pot izola substanțe net diferite de anilide. Din acestea, cele care conțin funcțiunea nitro- [2] trec cu ușurință (prin simplă încălzire) în anilide, trecere care la derivații o-clor (VI) sau o-benziloxi- (VII) are loc anevoios, deci aceștia se bucură de o mai mare stabilitate.

Pe baza datelor experimentale de care dispunem pînă acum, se pare că avem de-a face cu un caz aparte de izomerie [2] deoarece combinațiile VI și VII au un cromofor în plus față de VII și IX, au rețele cristaline diferite, spectre RMN și IR caracteristice. Cercetările noastre în scopul lămuririi structurilor acestor izomeri continuă.

Partea experimentală. Acidul *m*-clorfenilpiruvic (I) a fost sintetizat după indicațiile din literatură [3].

Acidul *p*-clorfenilpiruvic (II) s-a obținut [4] prin condensarea *p*-clorbenzaldehidei cu tiooxazolidonă (X).

Tiooxazolidona (X), conform indicațiilor din literatură [5].

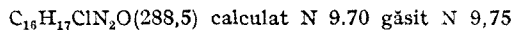
Observații. După datele din literatură [5] substanța (X) se obține din : 1 mol KCN ; 1 mol KSCN ; 2 moli HCl și 0,33 moli formaldehidă. După o serie de încercări de a obține (X) s-a ajuns la concluzia că pentru ca reacția să conducă la formarea tiooxazolidonei trebuie să se folosească cantitățile stoechiometrice : 1 mol KCN, 1 mol KSCN, 3 moli HCl și 1 mol formaldehidă.

Acidul *o*-clorfenilpiruvic (V), după indicațiile din literatură [4].

Acidul *o*-benziloxifenilpiruvic (XI), după datele [6] din literatură.

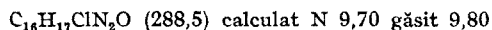
Acidul *o*-benziloxifenilacetic (XII). 1,2 g (XI) se solvă în 20 ml NaOH dil., se adaugă în picături 10 ml H₂O₂ 10%. Amestecul de reacție se acidulează cu HCl. Precipitatul format se filtrează și se recrystalizează în benzen, p.t. 96° identic cu cel indicat [6]. Randament 0,8 g.

p-Dimetilamino-*p*-clorfenilacetanilida (IV). a) Se tratează o soluție de 0,96 g (20 mMol) acid *p*-clorfenilpiruvic în 5 ml etanol cu 0,75 g (20 mMol) *p*-nitrozodimetilanilina solvită în 16 ml. etanol. După câteva minute are loc schimbarea de culoare a soluției inițiale, din verde închis în brun și se observă o lentă degajare de CO₂. Se lasă 12 ore în repaus, se filtrează produsul brut separat. P.t. 208°C (din benzen). Randament 60%.



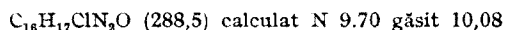
b) Cantități echimoleculare de clorura acidului *p*-clorfenilacetic și *p*-aminodimetilanilina dizolvate la rece în eter anhidru reacționează dînd naștere la analiza (IV) p.t. 208°. Proba amestecului nu dă depresiunea punctului de topire.

p-Dimetilamino-*m*-clorfenilacetanilida (III). a) 1,98 g (10 mMol) acid *m*-clorfenilpiruvic solvit în 6 ml etanol se tratează cu o soluție de 1,50 g (10 mMol) *p*-nitrozodimetilanilina în 20 ml etanol. După o ședere de o oră, soluția se tratează cu NaOH dil. pînă la reacția slab alcalină. Se lasă în repaus 12 ore. Precipitatul brun-negru se filtrează și se recrystalizează din benzen. P.t. 180°C.

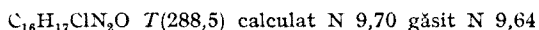


b) Se procedează ca în cazul substanței (IV), pornindu-se de la clorura acidului m-clorfenilacetic. P.t. 180°C.

p-Dimetilamino-*o*-clorfenilacetanilida (VII). a) 1,98 g (10 mMol) acid *o*-clorfenilpiruvic dizolvat în 4 ml etanol se tratează cu o soluție de 1,50 g (10 mMol) *p*-nitrozodimetilanilină în 10 ml etanol. Are loc o ușoară încălzire. La nevoie se răcește cu apă. După câteva minute se observă degajare de CO₂ și apariția unui precipitat. Se filtrează precipitatul format (VI). P.t. 98°(din benzen). Randament 60%.

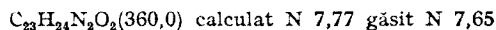


0,2 g (VI) se solvă în 3 ml piridină și se tratează la rece cu 1 ml clorură de benzoil. După o ședere de 24 ore, cleiul format se reia cu etanol și se toarnă în apă. După decantarea apei, substanța uleioasă se macerează cu eter, precipitatul format se recrystalizează din etanol p.t. 165°.

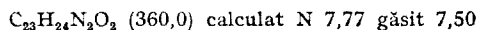


b) Cantități echimoleculare de clorura acidului *o*-clorfenil-acetic și *p*-aminodimetilanilină dizolvate la rece în eter anhidru reacționează dînd naștere la anilida (VII) p.t. 165°. Proba amestecului nu dă depresiunea punctului de topire.

p-Dimetilamino-*o*-benziloxifenilacetanilida (IX). a) 1,35 g (20 mMol) acid *o*-benziloxifenilpiruvic solvit în 10 ml etanol se amestecă cu 0,75 g (20 mMol) *p*-nitrozodimetilanilină în 20 ml etanol. Se lasă în repaus 12 ore. Se filtrează precipitatul depus p.t. 104° din etanol (VIII).



În continuare se procedează ca în cazul obținerii substanței (VII) p.t. 158° (din etanol).



b) Se condensează cantități echimoleculare de clorura acidului *o*-benziloxifenilacetic cu *p*-aminodimetilanilină în mediu de eter anhidru. P.t. 158°. Proba amestecului nu prezintă depresiunea punctului de topire.

(Intrat în redacție la 13 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu, M. Ruse și R. Petri, Rev. Roumaine Chim., **11**, 529 (1966).
2. I. Tănăsescu și M. Ruse, Chem. Ber., **92**, 1265 (1959).
3. I. S. Buck și W. S. Ide, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3302 (1932).
4. S. N. Baranov și T. E. Gorizda, Zhur. Obshei Khim. **88**, 3092 (1956).
5. S. N. Baranov și T. E. Gorizda, Ukrain. Khim. Zhur. **16**, 545 (1950).
6. Inisaku Niimi, Yakugaku Zasshi **80**, 451 (1960); Chem. Abstr. **54**, 19739d (1960).

ДЕЙСТВИЕ П—НИТРОЗОДИМЕТИЛАНИЛИНА НА ПИРВИНОГРАДНУЮ КИСЛОТУ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫЕ (IV)

(Резюме)

Путём действия *p*-нитрозодиметиланилина на пара- и мета-хлорфенилпировиноградную кислоты получается исключительно *p*-диметиламино-*p*, соответственно *m*-хлорфенилацетанилид (III, IV) и двуокись углерода. Путём действия *p*-нитрозодиметиланилина на *o*-хлорфенил-, *o*-бензилоксифенилпировиноградную кислоты образуются продукты VI и VIII и двуокись углерода.

Под действием хлористого бензоила вещества VI и VIII переходят в соответствующие фенилацетанилиды (VII, IX).

ACTION OF p-NITROSODIMETHYLANILINE ON PYRUVIC ACID
AND ITS DERIVATIVES (IV)

(S u m m a r y)

Through the action of nitrosodimethylaniline on para and meta chlorphenylpyruvic acids one obtains exclusively p-dimethylamino-p, m-chlorphenyl-acetanilide (III, IV) respectively, as well as carbon dioxide. Through the action of nitrosodimethylaniline on o-chlorphenyl, o-benzyloxiphenyl-pyruvic acids the compounds VI and VIII as well as carbon dioxide are formed.

Under the action of bezoyl chloride the compounds VI and VIII yield the corresponding phenyl acetanilides (VII, IX).

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (VIII)

Măsurători de debit

de

EMIL CHIFU și IOSIF ALBU

1. În câteva lucrări anterioare [1—3] a fost elaborată *teoria scurgerii superficiale* a soluțiilor de substanțe tensioactive — filme solubile — pe următorul model. O peliculă plată de lichid — strat subțire — de grosime δ (după axa Oy) și lungime H (axa Ox) este plasată pe un perete solid înclinat; secțiunea longitudinală a peliculei este redată în fig. 1. Pelicula leagă două suprafețe lichide de tensiune superficială inegală (fig. 2): suprafața soluției de tensiune superficială σ (cuva I) și

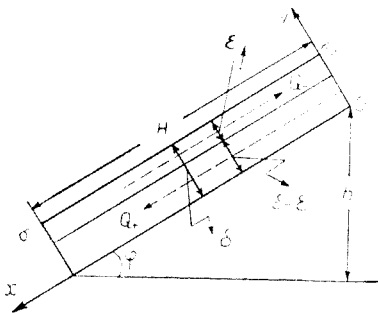


Fig. 1.

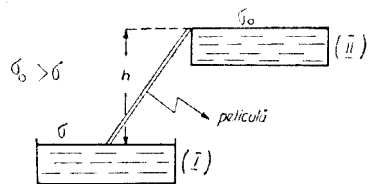


Fig. 2.

cea a solventului pur avînd tensiunea superficială σ_0 (cuva II); suprafețele sînt situate una față de alta la diferențe de nivel h variabile. Concluziile pot fi formulate astfel:

Deoarece la cele două capete ale peliculei acționează diferența de tensiune superficială*:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$$

* $\Delta\sigma$ reprezintă în cazul descris chiar presiunea superficială P_s a soluției; în general concluziile rămîn valabile cînd $\sigma_0 > \sigma$.

trebuie să se producă o scurgere superficială a filmului solubil: soluție din cuva (I) în (II) pe figura 2, respectiv în sensul negativ al axei Ox pe figura 1. Dar simultan pelicula este solicitată în sens invers datorită barierii hidrostatice de înălțime h , altfel spus, prin acțiunea forțelor gravitaționale. Drept urmare, debitul total de lichid prin peliculă este dat de o expresie ce conține doi termeni de semn invers: (vezi ecuația (25) în [1])

$$Q = -\frac{\Delta\sigma}{2\tau H} \delta^2 a + \frac{hdg}{3\tau H} \delta^2 a \quad \text{cm}^3 \text{sec}^{-1} \quad (1)$$

Mărimea a reprezintă aici lățimea constantă a peliculei — după axa Oz , perpendiculară la planul fig. 1.

În urma concurenței dintre forțele superficiale și cele gravitaționale — de volum — în intervalul de valori ale diferenței hidrostatice de nivel

$$\frac{\Delta\sigma}{dg\delta} < h < 2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (2)$$

se va produce o scurgere „antiparalelă” sau „convectivă”: un strat de grosime ε urcă pe planul înclinat prin scurgere „superficială”, și simultan, cel de grosime $\delta - \varepsilon$ (fig. 1) coboară prin scurgere de „volum”**. Se poate defini în consecință un debit „superficial”:

$$Q_s = \frac{a}{\tau H} \left[\frac{3}{2} \Delta\sigma \delta^2 - 2 \frac{\Delta\sigma^2}{hdg} \delta + \frac{2}{3} \frac{\Delta\sigma^3}{(hdg)^2} - \frac{1}{3} hdg \delta^3 \right] \quad \text{cm}^3 \text{sec}^{-1} \quad (3)$$

și unul de „volum”:

$$Q_v = \frac{a}{\tau H} \left[\frac{2}{3} hdg \delta^3 - 2 \Delta\sigma \delta^2 + 2 \frac{\Delta\sigma^2}{hdg} \delta - \frac{2}{3} \frac{\Delta\sigma^3}{(hdg)^2} \right] \quad \text{cm}^3 \text{sec}^{-1} \quad (4)$$

în conformitate cu expresiile (27) și (28) din lucrarea [1]. Este evident că pentru domeniul de valori h delimitat de ecuația (2):

$$Q = Q_s + Q_v \quad (5)$$

Q fiind dat de expresia (1). Din ecuațiile (3) și (4) mai rezultă pentru limitele intervalului de „convecție” (vezi și expresia (2)):

$$Q_v = 0 \text{ pentru } h = \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \text{ sau } h_{Q_v=0} = \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (6)$$

$$Q_s = 0 \text{ când } h = 2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \text{ adică } h_{Q_s=0} = 2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (7)$$

În fine, este necesar să se precizeze că debitul de lichid în sensul pozitiv al axei Ox , cauzat — în principal — de forțele gravitaționale, se consideră totdeauna pozitiv (Q_+) pe când cel determinat de forțele superficiale, în sensul negativ al lui Ox — fig. 1 —, este negativ (Q_-). Pentru domeniul scurgerii „antiparalele” — ecuația (2) — este evident că $Q_s < 0$, $Q_v > 0$, și ecuațiile corespunzătoare (3) și

** După cum s-a indicat în lucrarea [1], cel puțin în cazul filmelor solubile studiate de noi nu se poate pune în evidență un debit propriu-zis superficial ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) deoarece stratul superficial antrenează și lichid subjacent. Drept urmare, termenii „superficial” și de „volum” se referă numai la natura diferită a forțelor care cauzează scurgerea, orientate în sens invers.

(4) nu au sens fizic decât în acest domeniu. În afara intervalului de „convecție” debitul de lichid este dat de expresia (1) și totdeauna :

$$Q < 0 \text{ pentru } h < \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (8)$$

$$Q > 0 \text{ când } h > 2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (9)$$

în funcție deci de faptul că primul sau cel de-al doilea termen al ecuației este mai mare în valoare absolută.

2. Verificarea experimentală a teoriei constă în efectuarea măsurătorilor de debit $Q_x(t)$, $Q_x(s)$. Ținând cont de faptul că — în esență — avem o concurență între forțele superficiale și cele gravitaționale, variabilele care trebuie luate în considerație sînt $\Delta\sigma$ și h , adică $Q = Q(\Delta\sigma, h)$.

Diferite valori $\Delta\sigma$ se realizează introducînd în cuva (I) soluții de substanțe tensioactive de diverse concentrații. Măsurătorile s-au efectuat pe cazul a patru soluții apoase de alcool butilic de concentrații: 0,32%, 0,68%, 1,04% și 3,2%. În cuva (II) s-a găsit totdeauna solvent pur, adică scurgerea superficială a avut loc sub propria presiune $P_s = \Delta\sigma$ a filmului solubil. Valorile $\Delta\sigma$ pentru cele 4 soluții — măsurate prin metoda presiunii maxime a bulei de gaz — sînt date în tabelul 1.

Diferența h de nivel hidrostatic poate fi variată experimental în două moduri :

— se menține constantă lungimea H a peliculei și se schimbă în mod corespunzător unghiul φ (fig. 1), adică valoarea lui h ,

— se păstrează constant unghiul φ , dar se variază simultan atît diferența de nivel h , cît și lungimea H a peliculei.

S-a ales cea de-a doua cale — mai comodă — deoarece în acest caz este suficientă deplasarea pe verticală a uneia din cele două cuve (de ex. I, fig. 2), poziția peliculei rămînd invariabilă; unghiul φ a valorat 40°. Diferențele de nivel h s-au măsurat cu un microscop orizontal prevăzut cu vernier.

Pelicula realizată experimental are o secțiune longitudinală identică celei din fig. 1; în schimb secțiunea ei transversală este sensibil triunghiulară, după cum se arată în fig. 3: baza a a triunghiului reprezintă — în secțiune — suprafața de separație lichid/gaz, pe cînd celelalte două laturi suprafețe solid/lichid. Pelicula ia naștere între două baghete de sticlă, sudate în lungime, adică în interiorul canalului deschis (șanțului) dintre baghete. S-a ales pentru determinări un canal în interiorul căruia pelicula avea grosimea $\delta = 4,8 \cdot 10^{-2}$ cm și lățimea $a = 3,87 \cdot 10^{-2}$ cm (măsurători microscopice).

Determinările de debit s-au efectuat astfel :

Pentru a măsura debitul Q_x al soluției, în sensul negativ al axei Q_x , soluția de substanță superficial activă din cuva (I) se colorează cu albastru de metilen, concentrația în colorant fiind 0,2 g/l. Solventul din cuva (II) fiind inițial incolor, se urmărește colorarea acestuia, menținînd constantă diferența de nivel h un timp determinat t (de ordinul minutelor). Dacă c_1 este concentrația colorantului în cuva (I) și c_2 cea realizată în cuva (II) în urma scurgerii, numărul N de cm^3 de lichid deplasat prin canal este

$$N = \frac{c_2}{c_1} V_2 \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \right)^{-1} \quad (10)$$

unde V_2 este volumul inițial al solventului, iar factorul din paranteză reprezintă corecția pentru variația de volum a acestuia (variație cauzată de scurgere). În consecință, debitul va fi :

$$Q = N/t \quad \text{cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (11)$$

Raportul c_2/c_1 s-a măsurat pe cale fotocolorimetrică. În acest scop, pornind de la concentrația inițială c_1 , constantă pentru o serie de măsurători, prin diluții succesive se realiza domeniul de concentrații c_2 , raportul c_2/c_1 fiind de ordinul 10^{-3} . Din dreapta de etalonare extincției — concentrații trasată pentru acest domeniu, se scoteau apoi prin interpolare valorile experimentale c_2 , realizate prin scurgere.

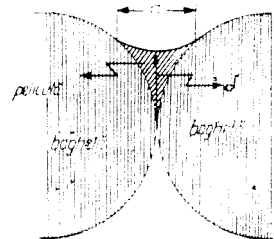


Fig. 3.

Fig. 5.

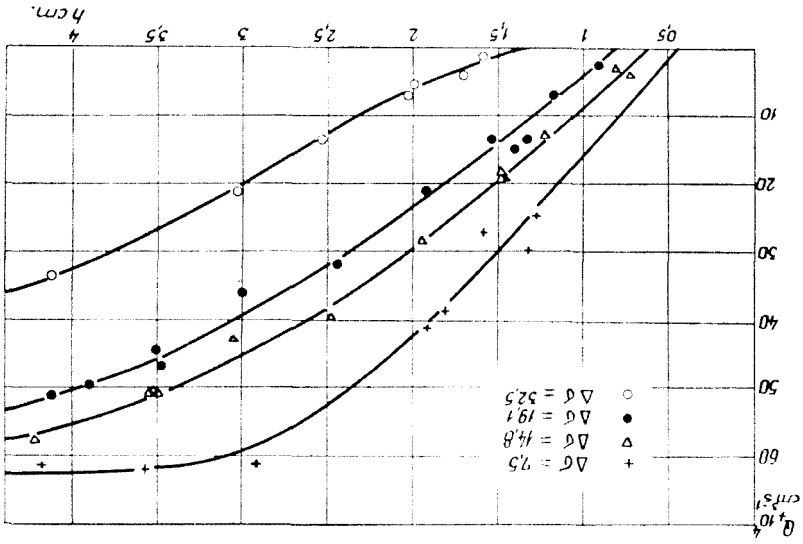
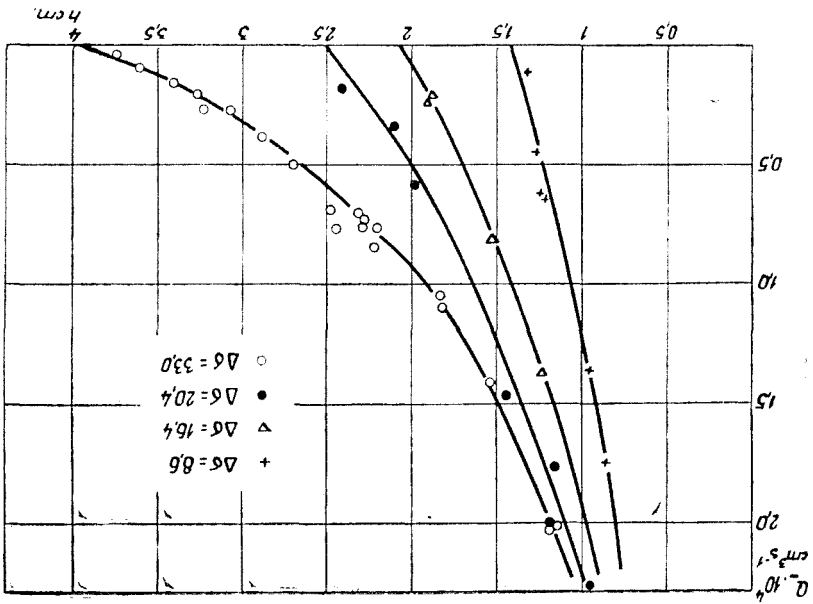


Fig. 4.



Pentru verificare, în câteva cazuri, debitele măsurate pe această cale au fost comparate cu cele obținute prin metoda interferometrică; în acest caz nu mai este necesară introducerea colorantului, raportul c_2/c_1 care se referă de fapt la substanța tensioactivă (alcool butilic) evaluându-se direct. S-au obținut rezultate concludente.

Debitul Q_+ al solventului din cuva (II) spre cuva (I), în sensul pozitiv al axei Ox , a fost măsurat în mod similar, colorind de data aceasta solventul din (II), pe cînd soluția din cuva (I) era inițial incoloră. Aceleași expresii (10) și (11) rămîn valabile pentru evaluarea debitului Q_+ , cu deosebirea că c_2 este acum concentrația colorantului în cuva (I), realizată în urma scurgerii, V_2 volumul inițial al soluției, iar c_1 este concentrația inițială a colorantului în cuva (II) cu solvent. Se înțelege că de data aceasta metoda interferometrică este ineficace.

Datele experimentale obținute -- în modul indicat -- pentru debitele Q_- și Q_+ la diferite denivelări h și presiuni superficiale $\Delta\sigma$ (ale celor patru soluții) se redau în diagramele din fig. 4 și 5.

Pentru fiecare soluție în parte -- de presiune superficială $\Delta\sigma = \text{const.}$ -- punctele experimentale s-au unit, obținîndu-se curbele $Q_{+(-)}^{\text{exp}} = f(h)_{\Delta\sigma}$. Curbele experimentale din fig. 4 și 5 pot fi acum comparate cu cele calculate cu ajutorul expresiilor (1), (3) și (4). Pentru trasarea curbelor $Q_{+(-)}^{\text{calc}} = f(h)_{\Delta\sigma}$ sînt necesare datele cuprinse în tabelul 1, care au fost măsurate direct pe sistemele studiate.

Tabel 1

Nr. crt.	Soluție alcool butilic conc. %	$\Delta\sigma_-$	$\Delta\sigma_+$	$\eta_{\text{soluție}}$	$d_{\text{soluție}}$	$\alpha_{\text{apă}}$	$d_{\text{apă}}$	$\sin \varphi = \frac{h}{H}$ $\sin 40^\circ$	Dimensiunile peliculei cm
1	0,32	8,6	7,5	$9,69 \cdot 10^{-3}$	0,9974				$\delta = 4,80 \cdot 10^{-2}$ $a = 3,87 \cdot 10^{-2}$
2	0,68	16,4	14,8	$9,77 \cdot 10^{-3}$	0,9969	$9,41 \cdot 10^{-3}$	0,9977	0,6428	
3	1,04	20,4	19,1	$9,98 \cdot 10^{-3}$	0,9962				
4	3,2	33,0	32,5	$10,80 \cdot 10^{-3}$	0,9927				

În tabel figurează două șiruri de valori pentru presiunea superficială: $\Delta\sigma_-$, cînd are loc scurgerea soluției colorate spre solventul inițial incolor (I \rightarrow II pe fig. 2) și $\Delta\sigma_+$ pentru situația inversă -- solventul colorat se scurge spre soluția incoloră (II \rightarrow I). Totdeauna $\Delta\sigma_- > \Delta\sigma_+$, datorită ușoarei tensioactivități a albastrului de metilen, care în primul caz duce la mărirea diferenței de tensiune superficială dintre solvent și soluție, în cel de-al doilea la scăderea acestei diferențe. Pe de altă parte, deoarece scurgerea (fie I \rightarrow II, fie II \rightarrow I) are loc într-un timp t de ordinul minutelor, la sfîrșitul acestui interval de timp apare o micșorare a lui $\Delta\sigma$ și corecția corespunzătoare este inclusă în datele din tabelul 1.

Pentru calculul debitului Q_- s-au utilizat valorile $\Delta\sigma_-$, $\eta_{\text{soluție}}$ și $d_{\text{soluție}}$, iar la debitul Q_+ în mod corespunzător $\Delta\sigma_+$, $\eta_{\text{apă}}$ și $d_{\text{apă}}$.

În figura 6 se dau curbele $Q_-^{\text{calc}} = f(h)_{\Delta\sigma}$, iar în fig. 7 curbele $Q_+^{\text{calc}} = f(h)_{\Delta\sigma}$. Se observă imediat (vezi fig. 4 și 6, respectiv fig. 5 și 7) că aspectul general al curbelor experimentale și calculate este similar.

Domeniul de valori h în care -- conform expresiei (2) -- se produce o scurgere „antiparalelă” sau „convectivă” este redat sugestiv prin suprapunerea curbei $Q_+ = f(h)_{\Delta\sigma}$ și $Q_- = f(h)_{\Delta\sigma}$ pentru o soluție dată. În fig. 8 se reprezintă această situație pe cazul curbelor calculate din fig. 6 și 7 pentru soluția cu $\Delta\sigma_- = 33,0$ dinc cm^{-1} ($\Delta\sigma_+ = 32,5$ dinc cm^{-1}). Din fig. 8 rezultă imediat limitele intervalului de „convecție” (conform expresiilor (6) și (7)), domeniile de utilizare a ecuațiilor (3) și (4) pentru debitele Q_s și Q_v , respectiv (1) pentru debitul total Q -- al cărui semn, în afara domeniului de „convecție”, este dat de inegalitățile (8) și (9). Cînd cele două curbe se intersectează:

$$Q_s = Q_v \text{ și } Q = 0 \quad (12)$$

ținînd cont de expresia (5) și de faptul că totdeauna $Q_s < 0$ și $Q_v > 0$.

Pentru comparație, în fig. 9 se reprezintă cele două curbe experimentale $Q_-^{\text{exp}} = f(h)_{\Delta\sigma}$ și $Q_+^{\text{exp}} = f(h)_{\Delta\sigma}$ suprapuse, în cazul aceleiași soluții indicate pe fig. 8. Scurgerea „convectivă” este o realitate. Suprapunerea curbelor experimentale pentru toate celelalte cazuri redată în diagramele din fig. 4 și 5 conduce la aceeași concluzie.

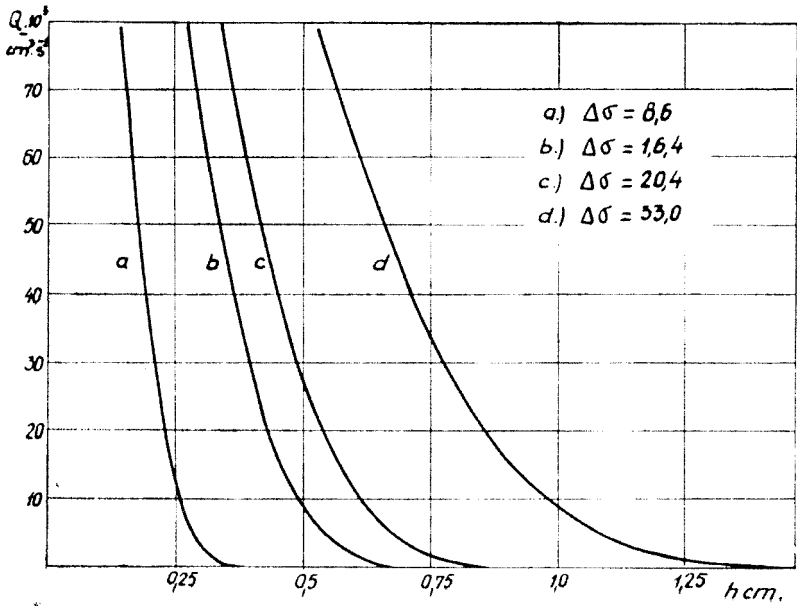


Fig. 6.

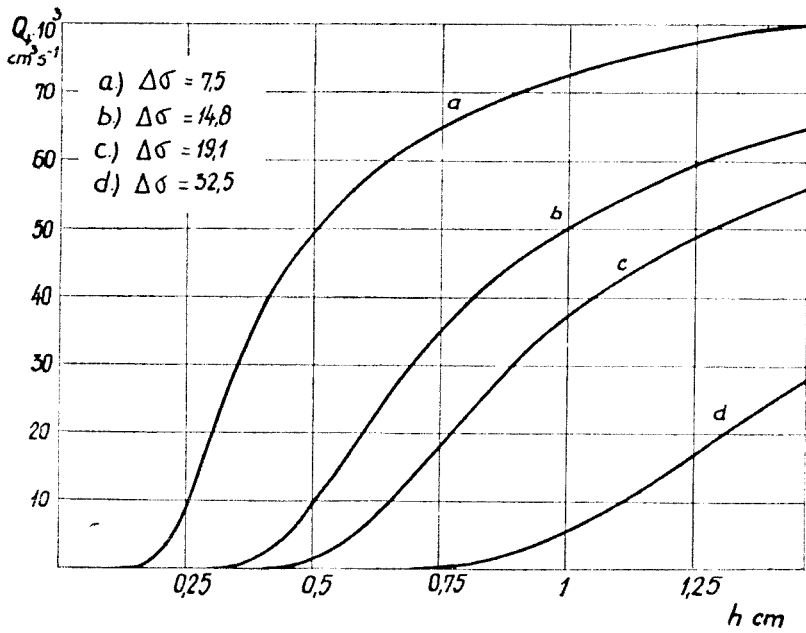


Fig. 7.

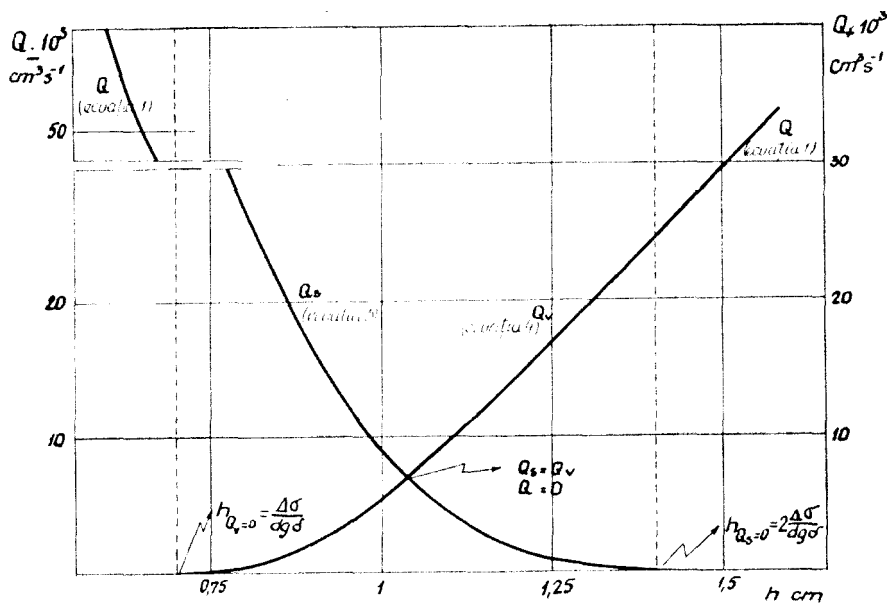


Fig. 8.

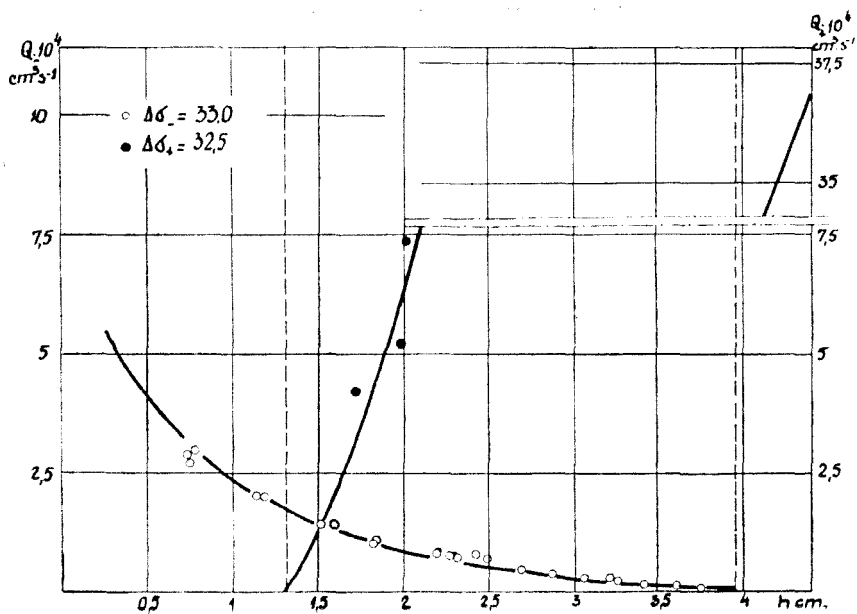


Fig. 9.

3. Datele *experimentale* expuse la punctul 2 al lucrării confirmă calitativ *teoria* scurgerii superficiale a filmelor solubile împotriva unei bariere hidrostatice.

Compararea diagramelor experimentale din fig. 4, 5 și 9 cu cele teoretice (calculate) din fig. 6, 7 și 8 arată că, din punct de vedere cantitativ, apar deosebiri în ceea ce privește:

- ordinul de mărime al debitului, și
- valoarea intervalului de „convecție”.

Deosebirile se datoresc faptului că teoria completă nu poate fi elaborată decât pe modelul unei pelicule plate (fig. 1); dar experimental se realizează o peliculă cu secțiune triunghi isoscel cu laturile ușor curbate (fig. 3). La calculul curbelor teoretice s-a asimilat grosimea δ a peliculei cu înălțimea triunghiului și lățimea a a peliculei cu baza acesteia. Tocmai aproximațiile făcute explică — în primul rând — abaterile constatate.

În cele ce urmează va fi analizată semnificația acestor abateri.

În tabelul 2 se dau valorile *debitului* pentru punctul de intersecție al curbelor $Q_- = f(h)_{\Delta\sigma}$ și $Q_+ = f(h)_{\Delta\sigma}$ când este valabilă expresia (12). Valorile — calculate și experimentale — se pot obține direct de pe diagramele de tipul celor din fig. 8 și 9; în tabelul 2 (ca și în cel următor), numărul curent corespunde sistemelor din tabelul 1.

Tabel 2

Nr. crt.	$Q_s = Q_v$ cm ³ sec ⁻¹ valori calculate	$Q_s = Q_v$ cm ³ sec ⁻¹ valori experimentale	$\frac{Q_{s(v) \text{ calc}}}{Q_{s(v) \text{ exp}}}$
1	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	36,9
2	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	34,8
3	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	34,2
4	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	48,9

Se vede că, în medie, valorile experimentale sînt aproximativ de $40 \times$ mai mici decât cele calculate. Explicația rezidă în faptul că pelicula experimentală este limitată de *doi pereți solizi laterali* (fig. 3).

Problema a fost abordată teoretic în lucrarea [4] pe cazul scurgerii determinate exclusiv de forțele superficiale (canale orizontale). Se ajunge la concluzia că dacă pelicula are secțiunea triunghi dreptunghi (unghiul la vîrf dintre cei doi pereți ai canalului valorînd 90°), debitul este de $3 \times$ mai mic decât pentru pelicula plată (vezi

ecuația (33) din lucrarea [1]); în cazul secțiunii triunghi echilateral scăderea este de $8 \times$ (ecuația (34) din lucrarea [1]). Pelicula realizată experimental — de secțiune triunghi isoscel (fig. 3) — are însă unghiul la vîrf mai mic decât în cazurile precedente și anume: 44° . Este evident că tocmai scăderea acestui unghi, respectiv apropierea pereților laterali ai canalului provoacă micșorarea debitului, și acest fapt concordă calitativ cu datele experimentale. Nu se pot trage însă deocamdată concluzii strict cantitative, ținînd cont și de faptul că în ecuațiile (33) și (34) din lucrarea [1] nu se ia în considerare scurgerea inversă cauzată de forțele de volum.

Intervalul de „convecție” poate fi delimitat de pe diagramele date la punctul 2 al lucrării. În tabelul 3 se dau valorile calculate și experimentale: $h_{Q_+ = 0}$, $h_{Q_s = 0}$ și $h_{Q_s = 0} / h_{Q_+ = 0}$ pentru cele patru sisteme cercetate.

Din coloana 3 a tabelului se observă că:

$$\frac{h_{Q_s = 0}^{\text{calc}}}{h_{Q_+ = 0}^{\text{calc}}} \cong 2. \quad (13)$$

Valoarea teoretică a raportului (13) este 2, în conformitate cu expresiile (6) și (7); în valorile calculate apar mici deosebiri datorită faptului că extrapolarea pentru $Q_s = 0$ și $Q_v = 0$ s-a făcut după curbe în calculul căroro intră valori diferite $\Delta\sigma$, η și d (vezi tabelul 1), în funcție de sensul scurgerii.

Tabel 3

Nr. crt.	Valori calculate (cm)			Valori experimentale (cm)		
	$h_{Q_v=0}$	$h_{Q_s=0}$	$\frac{h_{Q_s=0}}{h_{Q_v=0}}$	$h_{Q_v=0}$	$h_{Q_s=0}$	$\frac{h_{Q_s=0}}{h_{Q_v=0}}$
1	0,16	0,37	2,3	0,43	1,42	3,3
2	0,32	0,7	2,2	0,63	2,05	3,2
3	0,41	0,87	2,1	0,80	2,50	3,1
4	0,7	1,41	2,0	1,32	3,96	3,0

Valoarea experimentală a raportului (13) este însă sensibil apropiată de cifra 3 — vezi coloana 6 a tabelului 3.

$$\frac{h_{Q_s=0}^{\text{exp}}}{h_{Q_v=0}^{\text{exp}}} \cong 3 \tag{14}$$

Are loc deci o *lărgire* a domeniului de „convecție”.

Pe de altă parte, se produce o *deplasare* a acestui interval spre valori mai mari ale diferenței de nivel hidrostatic h . Pentru a evalua limitele domeniului experimental de „convecție”, se va observa că — pe baza datelor din tabelul 3 — rezultă :

$$\frac{h_{Q_v=0}^{\text{exp}}}{h_{Q_v=0}^{\text{calc}}} \cong 2 \tag{15}$$

valorile acestui raport fiind pentru cele patru soluții : 2,7; 2; 2; 1,9. O abatere însemnată de la cifra 2 apare numai pentru soluția mai diluată. Ținând cont acum de relațiile (15) și (6) :

$$h_{Q_v=0}^{\text{exp}} \cong 2 h_{Q_v=0}^{\text{calc}} \cong 2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \tag{16}$$

și în conformitate cu ecuațiile (14) și (16) :

$$h_{Q_s=0}^{\text{exp}} \cong 3 h_{Q_v=0}^{\text{exp}} \cong 6 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \tag{17}$$

În acest mod, pentru cazul experimental cercetat, în locul inegalității teoretice (2) este valabilă — cu aproximație — inegalitatea :

$$2 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} < h < 6 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \tag{18}$$

În legătură cu valoarea limitei superioare a intervalului de „convecție”, trebuie notat că — după cum s-a arătat în câteva lucrări anterioare [5, 6, 7] — între presiunea superficială $\Delta\sigma$ a filmului și presiunea hidrostatică hdg opusă scurgerii superficiale se stabilește un echilibru, când scurgerea este stopată ($Q_s = 0$). Denivelarea hidrostatică $h_{Q_s=0}$, la care are loc echilibrul, este dată — pentru pelicula plată — de relația (7), adică valoarea sa trebuie să coincidă cu limita superioară a domeniului scurgerii „antiparalele”. În cazul experimental cercetat — pelicula

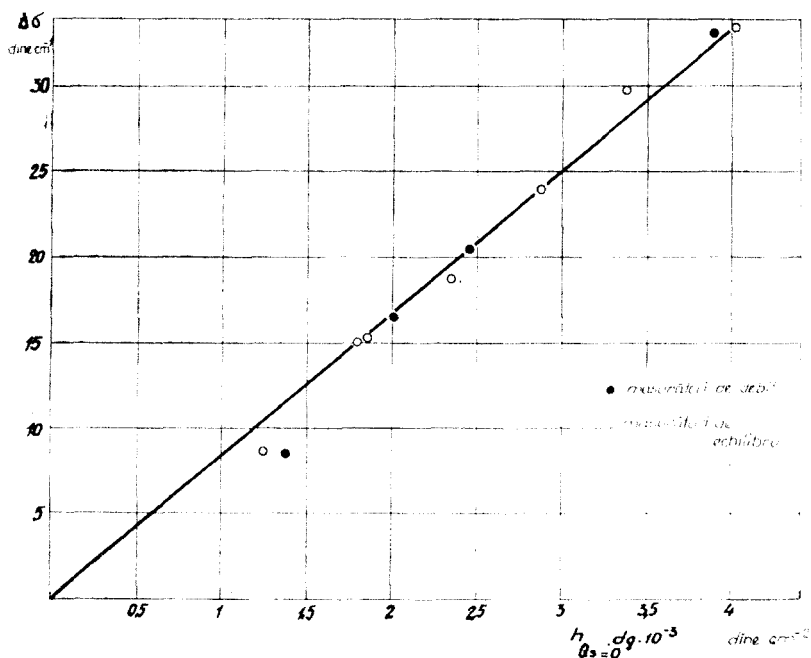


Fig. 10.

de secțiune triunghiulară — această limită are valoarea — aproximativă — din ecuația (17).

Pentru a corela măsurătorile de debit cu cele de echilibru presiune superficială — presiune hidrostatică (descrise în lucrările [5–7]), în diagrama $\Delta\sigma - h_{Q_s=0} \cdot dg$ din fig. 10 se redau:

— valorile $h_{Q_s=0}^{\text{exp}}$ din tabelul 3 și

— determinări experimentale directe ale echilibrului prin urmărirea stopării scurgerii superficiale cu ajutorul pudrei de talc [5]; aceste măsurători s-au efectuat pe cazul aceluiași canal (peliculă), ca și determinările de debit, folosind atât soluțiile indicate în tabelul 1, cât și altele de presiune superficială intermediară.

Se constată, în primul rând, o concordanță satisfăcătoare între cele două tipuri de măsurători, punctele situându-se pe o dreaptă unică; abateri semnificative apar iarăși numai la soluția mai diluată (fapt remarcat și în lucrarea [6]).

Pe de altă parte, coeficientul unghiular al dreptei din fig. 10, este $8,3 \cdot 10^{-3}$ cm. De aici, ținând cont că grosimea peliculei este $\delta = 4,8 \cdot 10^{-2}$ cm (tabelul 1), ecuația dreptei se scrie:

$$\Delta\sigma = \frac{\delta}{5,8} h_{Q_s=0} \cdot dg$$

sau

$$h_{Q_s=0} = 5,8 \frac{\Delta\sigma}{dg\delta} \quad (19)$$

Coefficienții numerici din ecuațiile (17) și (19) au valori sensibil egale, ceea ce este concludent. Se mai menționează că tratarea teoretică [8] a echilibrului presiune superficială — presiune hidrostatică pe cazul peliculei de secțiune triunghi echi-lateral (model cu ceva diferit totuși de cel experimental), conduce la coeficientul numeric 6,93, adică apropiat de cel cuprins în expresiile (17) și (19).

(Intrat în redacție la 18 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. E. Chifu și R. Deutsch, Rev. Roumaine Chim. **11**, 873 (1966).
2. E. Chifu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **10** (2), 85 (1965).
3. R. Deutsch și E. Chifu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **9** (1), 101 (1964).
4. R. Deutsch, P. Sandru și E. Chifu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **10** (2), 91 (1965).
5. E. Chifu și I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **6** (2), 19 (1961).
6. E. Chifu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **8** (1), 49 (1963).
7. E. Chifu și L. Oniciu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **9** (1), 95 (1964).
8. R. Deutsch, H. Szöcs și E. Chifu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **10** (2), 99 (1965).

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (VIII)

Измерения дебита

(Резюме)

Авторы приводят экспериментальные измерения дебита, подтверждающие теорию [1—3] поверхностного стока растворимых фильмов через открытые каналы, против гидростатического давления. Экспериментальные кривые дебит-разность гидростатического уровня имеют тот же характер, что и теоретические кривые, хотя опыты проводились на плёнке, находящейся в канале с треугольным сечением, а теория дана для плоской плёнки.

Возникают различия в отношении порядка величины дебита и в отношении пределов области „конвективного стока” — область, в которой сосуществуют „поверхностный” дебит и „объёмный” дебит обратного направления. Различия являются результатом профиля экспериментальной плёнки.

Определения дебита находятся в удовлетворительном соответствии с ранее опубликованными измерениями равновесия поверхностное давление — гидростатическое давление [5—7].

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES TENSIOACTIVES (VIII)

Mesurages de débit

(Résumé)

On présente des mesurages expérimentaux de débit confirmant la théorie [1—3] de l'écoulement superficiel des films solubles, par des canaux ouverts, à l'encontre de la pression hydrostatique.

Les courbes expérimentales débit-différence de niveau hydrostatique ont la même allure que les courbes théoriques, bien que les expériences se soient réalisées sur une pellicule se trouvant dans un canal à section triangulaire et que la théorie ait été donnée pour une pellicule plate.

Des différences apparaissent en ce qui concerne l'ordre de grandeur du débit et les limites du domaine d'écoulement „convectif”, domaine dans lequel le débit „superficiel” et le débit „de volume” coexistent, mais en orientation inverse. Les différences sont dues au profil de la pellicule expérimentale.

Les déterminations de débit sont en concordance suffisante avec les mesurages d'équilibre entre la pression superficielle et la pression hydrostatique, publiés auparavant [5—7].

STUDIUL FORMĂRII COMPUȘILOR DE URANIU ȘI A UNOR ELEMENTE ÎNȘOȚITOARE ÎN MEDIU DE FORMALDOXIMĂ PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE (I)

Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}

de

GHEORGHE MARCU și ALEXANDRU BOTAR

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică a Academiei Republicii Socialiste România, filiala Cluj, din
28–29 octombrie 1967*

În continuarea cercetărilor noastre referitoare la separarea uraniului de unele elemente însoțitoare [1, 2] s-a studiat comportarea acestor elemente în mediu de formaldoximă, care este un reactiv complexant cu caracter universal al cationilor metalici. Marczenko și colaboratorii [3–9] au studiat o serie de complecși ai metalelor cu formaldoxima care s-au dovedit a avea atât importanță teoretică, cât și practică în determinări colorimetrice.

Caracterul universal al reactivului formaldoximă ca ligand se explică prin faptul că atomul său ligand este oxigenul grupei oximice disociată în mediu alcalin. Există și complecși cu formaldoxima în care legătura cu atomul metalic se face prin atomul de azot [4].

Din cauza proprietăților reducătoare a formaldoximei se formează mai întâi complecși corespunzători stării de oxidare inferioare a metalului. Aceștia se transformă în continuare cu o viteză diferită, după metal, în complecși ai metalului cu o stare de oxidare mai ridicată cu participarea oxigenului din aer și a celui dizolvat în apă. De asemenea acest proces este favorizat prin autooxidarea formaldoximei. În cazul metalelor ce dau complecși mai stabili, se formează complecși de tipul: $[Me^m(CH_2NO)_6]^{n-6}$. Ceriul și vanadiul formează mai întâi complecși micști hidroxoformaldoximici, în care pe măsură ce concentrația în formaldoximă crește, grupele HO^- sînt înlocuite cu grupe CH_2NO^- .

Pentru a putea stabili condițiile optime de lucru s-a întreprins un studiu asupra formării compușilor respectivi dintre elementele U, Ce, Fe, Co, Ni, Cu și formaldoximă, folosind ca metodă de lucru electroforeza pe hîrtie.

Partea experimentală. S-a lucrat cu o instalație de electroforeză pe hîrtie descrisă într-o lucrare anterioară [1]. Menționăm că formaldoxima a fost preparată în stare solidă ca $(CH_2NOH)_3 \cdot HCl$. Experimentele s-au efectuat pe rînd cu soluții de formaldoximă 0,1 și 1 M, în domeniul de pH = 1,42 – 7,02 în primul caz și 1,86 – 12,02 în al doilea caz, reglat cu NaOH 0,1 respectiv 1 M. Elementele de studiat s-au deus cu o micropipetă la centrul benzii cromatografice (hîrtie Whatman nr. 1 de dimensiuni 32,5 × 1,5 cm), la capetele căreia s-a aplicat o diferență de potențial de circa 1000 V și 20 mA. Timpul de

electrofază a fost de 30 minute, iar temperatura de lucru 15°C. Deplasarea tuturor compușilor s-a corectat față de poziția glucozei depusă în rind cu elementul de studiat pe banda de hirtie cromatografică. Pe baza migrărilor obținute practic, s-a trecut la calcularea mobilităților electroforetice (μ) folosind relația lui Kunkel și Tiselius [10].

Interpretarea rezultatelor. În mediu alcalin formaldoxima se disociază formând ionii de CH_2NO^- care se unesc cu ionii metalici, pe când în mediu acid ea pierde progresiv capacitatea de a reacționa cu ionii metalici din cauza slabei disociații a moleculelor de formaldoximă. Totodată s-a observat că o parte din formaldoximă se transformă în formă „inactivă” și că aciditatea soluției nu are decât o influență minimă asupra conținutului în formă „activă” și asupra vitezei de trecere a formei „active” în formă „inactivă”.

În cazul în care s-a lucrat cu soluții de formaldoximă 0,1 M, în domeniul de pH = 1,42 – 7,02 nu s-au obținut complecși de tipul $[\text{Me}^n(\text{CH}_2\text{NO}^-)_6]^{n-6}$ menționați în literatură. În aceste condiții toți compușii au migrat spre anod pe banda cromatografică, așa cum se constată din tabelele 1 și 2. Existența speciilor ionice cu sarcină pozitivă la elementele studiate, în intervalul de pH amintit, când moleculele de CH_2NOH sînt foarte puțin disociate, se datoresc probabil formării de complecși de tipul: $[\text{Me}^n(\text{CH}_2\text{NOH})_m]^{n+}$ asemănător cu complexul $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NOH})_6]^{2+}$ care a fost deja pus în evidență la nichel [4].

Tabel 1

Tabel 2

Migrarea ionilor de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} în mediu de formaldoximă 0,1 M în funcție de pH la ~ 1000 V și 20 mA

Valorile sumei mobilităților electroforetice în formaldoximă 0,1 M la UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} , în funcție de pH la ~ 1000 V și 20 mA.

pH	Migrarea ionilor (d), cm					
	UO_2^{2+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1,42	-7,0	-10,9	-8,5	-8,3	-8,8	-8,9
1,74	-6,0	-10,3	-8,7	-8,5	-8,4	-8,0
2,18	-5,5	-9,5	-9,0	-8,7	-8,7	-8,8
2,47	-4,9	-9,0	-8,4	-9,4	-5,7	-8,0
2,76	-3,8	-9,1	-8,6	-9,0	-8,1	-8,0
3,35	-1,8	-9,5	-9,0	-8,9	-9,0	-7,0
			-0,4			
3,94	-1,7	-8,8	-8,0	-8,0	-8,2	-7,0
			-0,5			
4,28	-1,9	-9,5	-9,6	-9,4	-8,2	-7,2
			-0,4			
4,52	-1,8	-9,4	-	-9,2	-9,4	-8,8
4,90	-1,5	-9,1	-8,8	-9,1	-8,9	-7,6
			-0,7			
5,14	-2,2	-10,0	-9,3	-9,1	-8,8	-6,3
			-0,6			
5,94	-2,0	-9,0	-9,5	-9,4	-8,8	-6,9
			-0,7			
6,50	-2,2	-9,3	-9,5	-8,9	-8,3	-6,9
			-0,6			
7,02	-2,1	-9,4	-9,2	-8,9	-8,3	-6,9
			-0,6			

pH	Suma mobilităților electroforetice, $\mu \cdot 10^{-4}$, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$					
	UO_2^{2+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1,42	-3,86	-5,45	-4,66	-4,48	-4,73	-4,50
1,74	-4,86	-5,37	-4,77	-4,41	-4,04	-4,53
2,18	-4,11	-4,48	-4,17	-3,96	-4,03	-4,23
2,47	-3,82	-4,35	-4,08	-4,29	-2,67	-3,77
2,76	-3,53	-4,25	-3,83	-4,10	-4,05	-3,86
3,05	-2,15	-4,25	-3,72	-3,91	-3,88	-3,78
3,35	-1,36	-4,41	-4,03	-3,97	-4,03	-3,29
3,94	-1,72	-4,37	-3,80	-3,69	-3,86	-3,38
4,28	-0,44	-4,26	-4,23	-4,22	-3,64	-3,37
4,52	-2,53	-4,31	-4,16	-4,21	-4,38	-4,18
4,90	-1,67	-4,27	-4,04	-4,03	-4,20	-3,74
5,14	-0,85	-4,51	-4,20	-4,03	-3,96	-2,94
5,41	-2,09	-4,30	-4,21	-3,96	-4,34	-3,77
5,90	-1,62	-4,21	-4,37	-4,22	-4,08	-3,79
6,50	-2,33	-4,34	-4,26	-3,82	-3,82	-3,25

În aceste condiții experimentale se pot separa UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} , cu rezultate foarte bune, în intervalul de pH = 3,3 – 7,0. O separare bună a UO_2^{2+} de Fe^{3+} se obține în intervalul de pH = 1,4 – 2,7. La valori de pH > 2,7

separarea fierului se face defectuos, deoarece o parte din fier migrează alături de uraniu.

Mărind concentrația formaldoximei la 1,0 M, compușii de U, Ce, Fe, Co, Ni și Cu formați încep să migreze la anumite valori de pH către catod, dovadă de formare a complexilor cu sarcină negativă de tipul: $[Me^n(CH_2NO^-)_6]^{n-6}$, așa cum rezultă din valorile obținute pentru migrarea ionilor și pentru suma mobilităților electroforetice redată în tabelele 3 și 4.

Tabel 3

Migrarea ionilor de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} în mediu de formaldoximă 1 M în funcție de pH la ~ 1000 V și 20 mA

pH	Migrarea ionilor (d), cm					
	UO_2^{2+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1,86	-5,5	-10,4	-8,6	-8,7	-7,9	-6,0
2,85	-3,5	-9,3	-8,1	-8,1	-7,9	-3,0
						+0,2
4,02	-0,4	-9,5	-8,3	-7,9	-7,9	-1,9
	+0,2					+0,3
5,00	-0,4	-9,0	-7,4	-7,7	-7,5	-0,5
	+0,3					+0,30
6,38	-0,5	-9,2	-2,2	-2,6	-2,6	-0,1
	+0,3		+0,4	+0,4		+0,2
7,10	-0,3	-9,1	-2,5	-1,2	-1,2	+0,3
	+0,5		+0,5	+0,6		
8,04	-0,2	-8,9	-1,2	-1,2	-1,4	+0,6
	+0,5		+0,4	+0,9		
8,76	+1,8	-8,4	-0,4	+1,1	-0,3	+0,9
			+1,1		+0,6	
9,50	+2,5	-8,4	-0,6	-0,5	-0,3	+0,9
			+0,9	+1,6	+0,9	
10,13	+2,5	-1,0	+2,3	+1,8	+1,1	+1,4
10,93	+2,4	+2,0	+3,8	+2,4	+3,1	+2,3
12,02	+2,4	+1,9	+2,7	+2,7	+3,0	+2,5

Tabel 4

Valorile sumei mobilităților electroforetice în formaldoximă 1 M la UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} , în funcție de pH la ~ 1000 V și 20 mA

pH	Suma mobilităților electroforetice, $u \cdot 10^{-4}$, $cm^2 \cdot V^{-1}, s^{-1}$					
	UO_2^{2+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1,86	-3,62	-6,25	-5,05	-5,10	-5,05	-4,23
2,85	-2,31	-6,09	-5,00	-5,00	-4,67	-2,38
						+0,15
4,02	-0,25	-5,98	-4,95	-4,58	-4,62	-1,38
	+0,13					+0,22
5,00	-0,24	-5,54	-4,30	-4,46	-4,30	-0,37
	+0,18					+0,22
6,38	-0,29	-5,37	-1,24	-1,48	-1,50	-0,08
	+0,18		+0,23	+0,23		+0,14
7,10	-0,17	-5,37	-1,39	-0,64	-0,64	+0,20
	+0,28		+0,23	+0,33		
8,04	-0,01	-5,11	-0,70	-0,64	-0,80	+0,43
	+0,26		+0,07	+0,05		
8,76	+1,37	-6,20	-0,02	+0,74	-0,19	+0,73
			+0,75		+0,39	
9,50	+1,48	-4,77	-0,35	-0,28	-0,17	+0,63
			+0,52	+0,91	+0,50	
10,13	+1,48	-0,61	+1,34	+1,06	+0,64	+0,99
10,93	+1,48	+1,15	+2,26	+1,43	+1,82	+1,95
12,02	+1,42	+1,15	+2,20	+1,60	+1,78	+1,95

Cel mai ușor formează astfel de complecși cuprul, aceștia începând să apară la pH ~ 3 . La pH $> 7,10$ cuprul se află numai sub formă de compuși cu sarcină negativă. Urmează apoi uraniul (pH $\sim 8,79$), fierul, cobaltul și nichelul (pH $\sim 10,13$), precum și ceriul care formează compuși cu sarcină negativă abia la pH $\sim 10,93$.

În aceste condiții se pot obține separări remarcabile între uraniu și elementele însoțitoare studiate. Astfel uraniul se separă foarte bine de fier, cobalt, nichel; și bine de cupru la pH $\sim 4,02$ când diferența dintre migrările lor pe hîrtia cromatografică sînt 7,9; 7,5; 7,5 respectiv 1,5 cm, iar de ceriu, la pH = 9,50 când diferența între mobilități este de 10,9 cm.

Concluzii. 1. S-a studiat pentru prima dată formarea prin electroforeză pe hîrtie a compușilor de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} cu formaldoxina și s-a stabilit că în soluții 0,1 M se formează specii ionice cu sarcină pozitivă, probabil de tipul $[Me^n(CH_2NOH)_m]^{n+}$ asemănător cu cele puse în evidență la nichel: $[Ni(CH_2NOH)_3]^{2+}$.

2. În soluții de formaldoximă 1 M, la anumite valori de pH din domeniul alcalin, se formează specii ionice cu sarcină negativă, probabil de tipul $[\text{Me}^n(\text{CH}_2\text{NO}^-)_6]^{n-6}$, care migrează în direcția catodului. Compușii de cupru se formează la pH ~ 7,10, cei de fier, cobalt și nichel la pH ~ 10,13 iar cei de ceriu la pH ~ 10,93.

3. S-au calculat valorile mobilităților electroforetice pentru U, Fe, Co, Ni, Cu și Ce în soluții de formaldoximă 0,1 și 1 M, obținute pe hîrtie Whatman nr. 1 la o diferență de potențial de ~ 1000 V și 20 mA, timp de 30 minute.

4. S-a stabilit că în aceste condiții de lucru se pot obține separări foarte bune a uraniului de elementele studiate. Astfel în soluții 0,1 M, uraniul se separă foarte bine de Ce, Co, Ni și Cu în domeniul de pH = 3,3—7,0 și de fier la pH = 1,4—2,7.

În soluții 1,0 M, uraniul se separă foarte bine de Fe, Co, Ni și bine de Cu la pH ~ 4,02 și de Ce la pH ~ 9,50.

5. Metoda se poate aplica cu succes la analiza produșilor de fisiune ai uraniului și la analiza uraniului din minereuri.

(Intrat în redacție la 20 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu, Al. Botar, Rev. Roumaine Chim., **12**, 645 (1967).
2. Gh. Marcu, Al. Botar, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **12** [2], 11, (1967).
3. Z. Marczenko, Analyt. Chim. Acta, **31**, 224 (1964).
4. Z. Marczenko, Bull. Soc. Chim. France, **5**, 939 (1964).
5. Z. Marczenko, J. Minezewski, Chem. Analit. (Warszawa), **5**, 747 (1960).
6. Z. Marczenko, K. Kasiwra, Chem. Analit. (Warszawa), **6**, 37 (1961).
7. Z. Marczenko, K. Kasiwra, Chem. Analit. (Warszawa), **6**, 353 (1961).
8. Z. Marczenko, Chem. Analit. (Warszawa), **6**, 477 (1961).
9. Z. Marczenko, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **26**, 347 (1961).
10. H. G. Kunkel, A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И НЕКОТОРЫХ СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СРЕДЕ ФОРМАЛЬДОКСИМА ПУТЁМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ (I)

Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , и Cu^{2+}

(Резюме)

Авторы исследовали методом электрофореза на бумаге образование соединений UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с формальдоксимом. Они установили, что в растворах 0,1 M образуются ионные виды с положительным зарядом, вероятно типа $[\text{Me}^n(\text{CH}_2\text{NOH})_m]^{n+}$. В растворах формальдоксима 1 M при определённых значениях pH в щелочной области образуются ионные виды с отрицательным зарядом, вероятно типа $[\text{Me}^n(\text{CH}_2\text{NOH})_6]^{n-6}$, которые мигрируют в направлении катода. Одновременно были вычислены значения электрофоретических подвижностей, полученных на бумаге Ватман No. 1 при разности потенциала ~ 1000 в и 20 ма, в течение 30 минут. Авторы установили, что в этих условиях работы, в растворах 0,1 M, уран очень хорошо отделяется от Ce, Co, Ni и Cu в области pH = 3,3—7,0 и от Fe, при pH = 1,4—2,7. В растворах 1 M уран очень хорошо отделяется от Fe, Co, Ni и хорошо — от Cu, при pH ~ 4,02 и от Ce, при pH ~ 9,50.

ON THE FORMATION OF URANIUM COMPOUNDS AND OF SOME ACCOMPANYING ELEMENTS IN FORMALDOXIME, BY PAPER ELECTROPHORESIS (I).

Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}

(S u m m a r y)

The formation of the compounds UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} with formaldoxime has been investigated by paper electrophoresis. It has been established that in the 0.1 M solutions, ionic species with positive charge, probably of $[Me^n(CH_2NOH)_m]^{n+}$ type are formed. In 1 M formaldoxime solutions at certain values of pH, in alkaline medium, there are formed ionic species with negative charge, probably of $[Me^n(CH_2NO^-)_6]^{n-6}$ type, which migrate towards the cathode. There were calculated the values of the electrophoretic mobilities on No.1 Whatman paper, at a potential difference of ~ 1000 V and 20 mA, for 30 minutes. It has been established that in these conditions, in 0.1 M solutions, uranium separates very well from Ce, Co, Ni and Cu in the pH interval = 3.3 -- 7.0 and from Fe at pH = 1.4 -- 2.7. In 1 M solutions, uranium separates very well from Fe, Co, Ni, and it separates well from Cu at pH ~ 4.02 and from Ce at pH = ~ 9.50 .

STUDIUL RADIOCROMATOGRAFIC ASUPRA STABILITĂȚII ACIDULUI $H_3[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ÎN SOLUȚIE APOASĂ

de

acad. R. RIPAN și A. ȘUTEU

Reacția de culoare bazată pe formarea în soluție a acidului fosfomolibdovanadic a fost utilizată în chimia analitică pentru determinarea colorimetrică a fosforului din diferite materiale de către mai mulți autori [1—5]. De asemenea pe formarea acestui heteropoliacid s-au bazat mai multe metode colorimetrice de dozare a vanadiului din diferite materiale [6—7]. Deoarece stabilitatea acestui heteropoliacid depinde de pH, exactitatea metodelor analitice bazate pe formarea acestui heteropoliacid depinde într-o mare măsură de pH.

Într-o lucrare anterioară [8] am demonstrat prin metoda polarografică derivată că acidul fosfomolibdovanadic este stabil la pH-uri mai mici decât 3, la pH-uri mai mari însă determinările au arătat că el se descompune rapid.

În lucrarea de față ne-am propus studierea stabilității acidului fosfomolibdovanadic în funcție de pH prin metoda radiocromatografică în soluții de electroliți metodă care a fost aplicată cu succes și la studiul altor combinații din această clasă [9—13].

Partea experimentală. Cromatografierea acidului fosfomolibdovanadic la diferite pH-uri realizate prin adaos de HCl sau NaOH s-a executat pe hirtie Whatman nr. 1, depunându-se la start o picătură dintr-o soluție m/100 de acid fosfomolibdovanadic și irigându-se ascendent cromatograma cu o soluție saturată de NaCl.

În aceste condiții acidul fosfomolibdovanadic rămâne la punctul de încărcare al cromatogramei, iar formele de descompunere sau de echilibru migrează mai sus.

Pentru urmărirea pe cromatogramă a componentilor constitutivi (fosfor și molibden) s-a sintetizat heteropoliacidul prin metoda lui K o k o r i n [14], marcându-se într-un caz cu ^{32}P și în al doilea caz cu ^{99}Mo . După cromatografiere și uscare, cromatogramele au fost decupate din centimetru în centimetru și fiecărei bucăți i s-a măsurat activitatea cu ajutorul unui contor Geiger-Müller.

Impulsurile citite la aparat au fost înregistrate grafic în coordonatele impulsuri/minut-cm și s-a obținut astfel pentru fiecare pH repartiția componentilor de-a lungul cromatogramei.

Astfel în cazul urmării componentilor utilizând ca indicator radioactiv ^{32}P s-au obținut curbele redată în fig. 1.

După măsurarea ariei fiecărei suprafețe determinate de curbă și abscisă s-a calculat repartiția procentuală a fiecărui component. În continuare, reprezentînd grafic procentajul de fosfor rămas la R_f corespunzător heteropoliacidului în funcție de pH, s-a determinat stabilitatea heteropoliacidului pe care o dăm în fig. 2. Din examinarea acestui grafic rezultă că: la $pH < 1$ are loc o descompunere parțială a heteropoliacionului, iar la $pH > 4,5$ începe din nou o descompunere care este totală în jurul pH -ului 7.

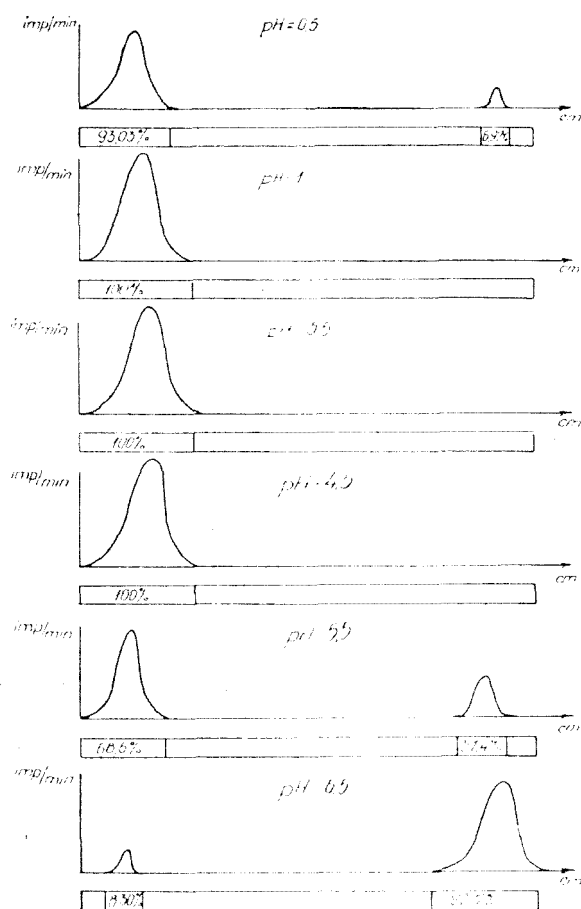


Fig. 1. Repartiția fosforului de-a lungul cromatogramelor; indicator radioactiv ^{32}P .

găsește și în cazul cromatogramelor heteropoliacidului marcat cu ^{32}P , este neîndoiește că aceasta se datorește unui izo-polimolibdat.

Comparând între ele curbele de stabilitate în funcție de pH obținute cu ajutorul indicatorilor radioactivi ^{32}P și ^{99}Mo , se constată că molibdenul începe să părăsească sfera heteropoliacidului începând cu pH 2,5, în timp ce fosforul numai de la pH > 4,5. Aceasta ne arată că descompunerea heteropoliacidului începe la pH 2,5 prin degradarea lui la heteropolicomplecții nesaturate, care apoi la pH 4,5 încep să se descompună în componente.

În continuare s-a studiat stabilitatea legării atomilor de P și Mo în heteropoliacid prin metoda schimbului izotopic.

În acest scop s-a amestecat soluția de acid fosfomolibdovanadic m/50 cu un volum egal de soluție de fosfat sau molibdat, de aceeași concentrație în fosfor sau molibden conținând atomi marcați de P sau Mo care s-au adus în prealabil la același pH ca și soluția heteropoliacidului (pH = 1,1).

După amestecare la un anumit timp s-a luat o picătură din soluția obținută, s-a depus pe cromatogramă și s-a irigat ascendent cu soluția de NaCl saturat.

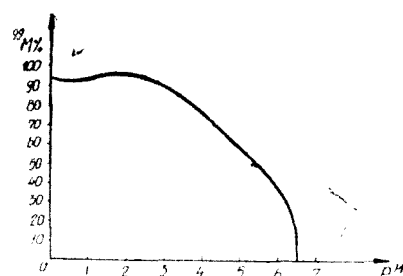


Fig. 2. Procente de fosfor rămase pe cromatogramă în pata corespunzătoare heteropoliacidului, în funcție de pH.

În cazul urmăririi componentelor utilizând ca indicator radioactiv ^{99}Mo avem următoarele reprezentări grafice ale activității în impulsuri/minut în funcție de lungimea în cm a cromatogramelor. (Fig. 3.)

În fig. 4 dăm reprezentarea grafică a procentului de molibden conținut în heteropoliacidul rămas nedescompus în funcție de pH.

Din examinarea acestui grafic rezultă de asemenea că la pH < 1 are loc o descompunere parțială a heteropoliacidului, între pH 1 și 2,5, heteropoliacidul prezintă un maxim de stabilitate, iar la pH > 3,5 începe un proces de descompunere care progresează rapid cu creșterea pH-ului. Examinând de asemenea curbele impulsuri/minut în funcție de lungimea cromatogramelor la diferite pH-uri, se constată că în afară de zona de activitate corespunzătoare heteropoliacidului, situată la $R_f = 0$, și cea a Na_2MoO_4 situată la $R_f = 1$, în domeniul de pH între 3,5–5,5 apare încă o altă zonă de activitate situată pe cromatogramă la $R_f = 0,5$. Deoarece această zonă nu se

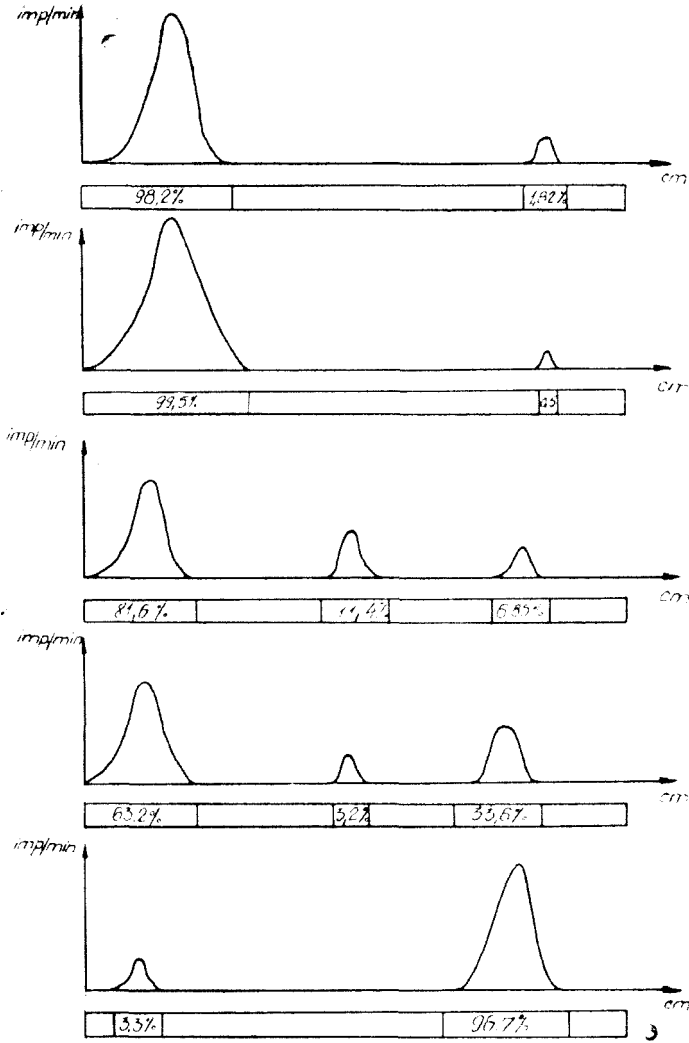


Fig. 3. Repartiția molibdenului de-a lungul cromatogramelor; indicator radioactiv ^{90}Mo .

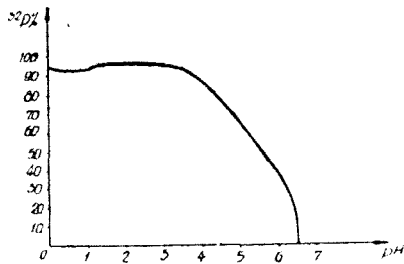


Fig. 4. Procente de molibden rămas pe cromatogramă în pata corespunzătoare heteropoliacidului, în funcție de pH.

După măsurarea activităţii s-a găsit următoarea distribuţie a activităţii procentuale la diferite R_f în cazul schimbului izotopic al fosforului şi schimbul izotopic al molibdenului.

$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] + Na_3PO_4^*$			$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] + Na_2MoO_4^*$		
Timp	$R_f = 0$	$R_f = 1$	Timp	$R_f = 0$	$R_f = 0,5$
30 min.	0%	100%	1 h	0%	100%
2 h	0	100%	4 h	0,1%	99,9%
4 h	0	100%	24 h	2,68%	97,32%
24 h	0	100%	5 zile	15,2%	84,8%
8 zile	7	93%			
15 zile	8,4	91,6%			

Din examinarea schimbului izotopic se constată că atomul central de fosfor manifestă un schimb izotopic foarte lent, în timp ce atomii de molibden prezintă un schimb izotopic mai rapid, însă şi în acest caz schimbul izotopic este lent, ceea ce dovedeşte stabilitatea mare a legării lor în heteropoliaxid la $pH = 1$.

(Intrat în redacţie la 22 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. G. Misson, Chem. Ztg., **32**, 633 (1908).
2. M. Miroslovsky şi E. Gavrilov, Zavodskaya Lab., **4**, 1450 (1935).
3. D. Cerbov, Zhur. neorg. Khim., **4**, 152 (1949).
4. G. Solodionky, Zavodskaya Lab., **18**, 792 (1952).
5. A. Gu şi W. Deitz, Analyt. Chem., **6**, 469 (1926).
6. E. R. Wright şi M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem., **9**, 251 (1937).
7. E. B. Sandell, Ind. Eng. Chem., **8**, 336 (1936).
8. R. Ripan şi A. Şuteu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **10** [1], 60 (1965).
9. R. Ripan şi G. Marcu, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 17 (1959).
10. R. Ripan şi G. Marcu, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 201 (1959).
11. R. Ripan şi G. Marcu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **6** [1], 37 (1961).
12. R. Ripan şi G. Marcu, Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I. VI, 869 (1960).
13. R. Ripan, G. Marcu şi M. Tomuş, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8**, [1], 93 (1963).
14. H. A. Kokorin şi N. A. Polotebnova, Zhur. obshchei Khim., **27**, 304 (1957).

РАДИОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Резюме)

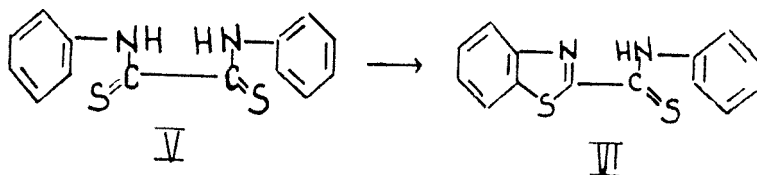
Показано, что кислота $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ имеет максимум устойчивости при $pH = 1$. При $pH > 3,5$ гетерополиоксидола разлагается; из сферы комплекса уходит сначала молибден и образуются ненасыщенные гетерополианионы; при $pH > 4,5$ начинается разложение гетерополианиона выделением из комплекса атомов фосфора. Это разложение является полным при $pH = 7$. Изотопный обмен, совершённый с ^{32}P и ^{99}Mo показал, что центральный атом P проявляет более медленный изотопный обмен, чем молибден.

RECHERCHE RADIOCHROMATOGRAPHIQUE DE LA STABILITÉ DU
 $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ EN SOLUTION AQUEUSE

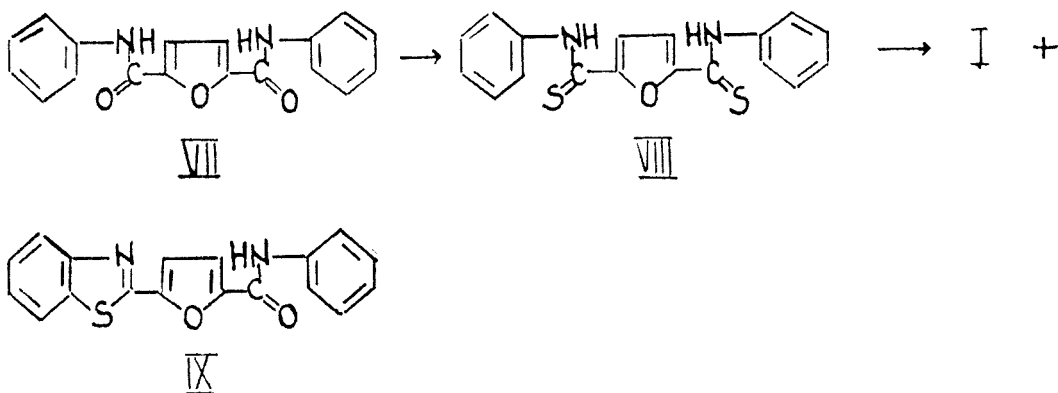
(R é s u m é)

On démontre que l'acide $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ présente son maximum de stabilité lorsque le $pH = 1$. Au $pH > 3,5$ l'hétéropolyacide se décompose, le molybdène partant le premier de la sphère du complexe, et il se forme des hétéropolyanions non-saturés. Au $pH > 4,5$ commence la désagrégation de l'hétéropolyanion par le départ des atomes de phosphore du complexe, la décomposition devenant totale au $pH = 7$. L'échange isotopique effectué avec du ^{32}P et du ^{99}Mo a prouvé que l'atome central de P accuse un échange isotopique plus lent que le molybdène.

Singura încercare — citată în literatură — de a prepara un bis-benzotiazol prin oxidarea ditioanilidei corespunzătoare a fost făcută de *Reissert* [6] care constată că prin acțiunea diferiților agenți de oxidare asupra ditioanilidei acidului oxalic (V) nu se închide decât unul din cele două cicluri tiazolice, ce s-ar putea forma, ajungându-se la substanța VI.



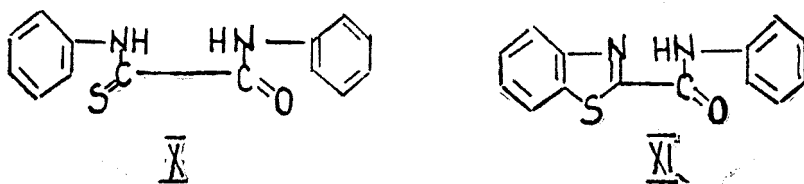
Se pune în mod firesc întrebarea dacă comportarea lui V constituie o excepție — așa cum ar fi de așteptat —, sau caracterizează un grup mai mare de derivați analogi. Din aceste motive am supus acțiunii fericianurii de potasiu ditioanilida acidului furan-2.5-dicarboxilic (VIII) preparată prin acțiunea pentasulfurii de fosfor asupra dianilidei aceluiași acid (VII).



Din amestecul heterogen de reacție am putut izola în stare pură — folosind diferența de solubilitate în dimetilformamidă — două substanțe. Prima, cea mai puțin solubilă, s-a dovedit a fi 2.2'-[α,α' -furilen]-bis-benzotiazolul (I). Identitatea ei cu I — preparat pe calea indicată mai sus — a fost dovedită prin proba amestecului, spectre IR și UV. Cea de-a doua substanță — mai solubilă în dimetilformamidă — este anilida acidului 5-benzotiazolil furan-2-carboxilic (IX). În sprijinul acestei afirmații vin o serie de fapte experimentale. Datele analizei elementare indică un singur atom de sulf în moleculă. Solubilitatea în acid clorhidric concentrat și precipitarea la diluare cu apă — deci formarea sării care hidrolizează —, caracteristică pentru benzotiazoli, este un indiciu pentru prezența acestui ciclu. Din cercetarea spectrului în IR a lui IX și compararea cu cele ale substanțelor I și VIII, reiese clar existența grupării amidice secundare. Într-adevăr banda de la 3290 cm^{-1} , care lipsește din spectrul 2.2'-[α,α' -furilen]-bis-benzotiazolului (I), poate fi atribuită vibrației de valență νNH [7]. Analizând regiunea $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, se observă numai în spectrul lui IX o absorbție foarte intensă la 1685 cm^{-1} , pe care o considerăm determinată de vibrații de valență νCO (bandă „amidă I”). Atribuirea benzilor „amidă II” și „amidă III” întâmpină dificultăți, întrucât în

aceiași domeniu apar maxime și în spectrul substanței I. În sensul formulării date pentru substanța IX pledează și spectrul pe care îl prezintă în UV. Întrucît interpretarea acestuia implică comparații cu un număr mai mare de substanțe, ea va fi făcută în cadrul unei lucrări viitoare, care își propune o analiză detaliată a spectrelor electronice ale furil-benziazolilor și ale tioanilidelor cu care se înrudesc genetic.

Menționăm că o substanță cu structură analogă a fost obținută de R e i s s e r t [6], dar la oxidarea monotiodianilidei acidului oxalic (X), cînd s-a format anilida acidului benziazol-2-carboxilic (XI).



Structura substanței IX, va putea fi precizată definitiv după sinteza ei pe o altă cale.

Pentru a vedea dacă metoda lui B o g e r t [4] de reducere cu zinc în acid acetic a bis-(2-acilamino-fenil)-disulfurilor, poate fi utilizată și la prepararea 2,2'-[α,α' -furilen]-bis-benziazolului (I), am condensat bis-(2-aminofenil)-disulfura (XII) cu clorura acidului furan-2,5-dicarboxilic (III). Produsul de reacție (XIII) s-a dovedit a fi unitar, și conform datelor analizei elementare corespunde formulei $C_{18}H_{12}N_2O_3S_2$ care presupune că o moleculă din III a reacționat cu o moleculă din XII angajînd ambele funcții aminice. În același sens pledează și comportările față de acizi și baze ale substanței. Dificultățile de care ne-am izbit însă la determinarea ponderii moleculare, ca și faptul că la reducerea cu zinc în acid acetic se formează o masă rășinoasă din care nu am putut izola un produs pur, lasă încă deschisă problema structurii lui XIII ca și a folosirii lui în scopul arătat.

Din datele prezentate în această lucrare rezultă așadar că pentru prepararea 2,2'-[α,α' -furilen]-bis-benziazolului (I) se pot utiliza două metode. Prima pornește de la clorura acidului furandicarboxilic (III) care e condensată cu mercaptida de zinc a 2-aminotiofenolului (IV), iar cea de-a doua de la ditioanilida acidului furan-2,5-dicarboxilic (VIII), cînd alături de I se formează și anilida acidului 5-benziazolil-furan-2-carboxilic (IX).

Partea experimentală*. Dianilida acidului furan-2,5-dicarboxilic (VII). La o soluție de 19,3 g (0,1 mol) clorură a acidului furan-2,5-dicarboxilic (III) în 40 ml benzen anhidru, se adaugă treptat un amestec de 24 ml (0,23 moli) anilină și 40 ml benzen anhidru, apoi 16 ml (0,2 moli) piridină anhidră, după care se încălzește 30 de minute pe baia de apă. După răcire se filtrează, se spală cu acid clorhidric diluat și cu apă fierbinte. Se recrystalizează din etanol-apă (2 : 1), obținîndu-se 24 g (R = 78%) substanță pură cu p.t. 225–226°C, identic cu cel dat în literatură [9].

* — Punctele de topire nu sînt corectate.

— Spectrele în IR au fost înregistrate în pastile de bromură de potasiu cu un spectrofotometru cu dublu fascicul C. Zeiss-Jena, tip UR-10.

— Spectrele UV au fost înregistrate în cloroform cu un spectrofotometru Beckmann model DK-2A.

Microanalizele și spectrele au fost efectuate în cadrul laboratoarelor Institutului de chimie al Academiei Republicii Socialiste România, Filiala Cluj.

Ditioanilida acidului furan-2.5-dicarboxilic (VIII). 10 g (0,33 moli) VII se dizolvă în 75 ml piridină anhidră. Se aduce soluția la fierbere și se adaugă treptat 38 g (0,17 moli) pentasulfură de fosfor fin mojarată. Se fierbe liniștit încă o oră și jumătate, după care conținutul balonului se toarnă în 1500 ml apă încălzită la 60°C. După o ședere de 4-5 ore la temperatura ambiantă se filtrează. Precipitatul se dizolvă la rece în 450 ml hidroxid de sodiu 10%, se filtrează, iar soluției i se adaugă sub răcire acid clorhidric 10% pînă la mediul slab acid. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă și foarte puțin etanol ajungîndu-se la 8,3 g (R = 75%) produs cu p.t. 249°C. Purificarea prin dizolvare în hidroxid de sodiu și precipitare cu acid clorhidric se repetă. Prin recristalizare din dimetilformamidă-apă (3:2) sau din dioxan, se ajunge la produsul pur, cristale (foițe) de culoare portocalie-brună cu p.t. 254°C. Substanța e solubilă la rece în acetonă și dimetilformamidă, se dizolvă greu în metanol, etanol și cloroform.

$C_{18}H_{11}N_2OS_2$ (338,3) calculat N 8,28 S 18,92
găsit N 8,68 S 18,98

2.2'-(α,α' -furilen)-bis-benziazolul (I). a) 2 g (0,006 moli) VIII se dizolvă în 50 ml hidroxid de potasiu 40% și 150 ml apă. Soluția se încălzește la 45°C și se adaugă treptat, în interval de 30 de minute, la 50 ml dintr-o soluție 20% de fericianură de potasiu (0,03 moli) încălzită la 45°C, după care amestecul se menține la această temperatură încă 30 de minute și apoi 5 ore la temperatura ambiantă. Se filtrează și precipitatul se spală cu apă, obținîndu-se 1,5 g produs brut. Acesta se dizolvă în 50 ml acid clorhidric concentrat prin ușoară încălzire. După filtrare, soluția se diluează cu 200 ml apă, cînd precipită 1,2 g substanță. După recristalizare din 20 ml dimetilformamidă se obține I în stare pură (0,5 g, R = 25%). Cristalele aciculare de culoare galbenă au p.t. 282-283°C. Nu se dizolvă în metanol sau acetonă decît foarte puțin, ceva mai mult în cloroform și dioxan. Din clorbenzen, acid acetic sau dimetilformamidă se recristalizează. I poate fi purificat și prin sublimare. Soluțiile prezintă fluorescență. λ_{max} 375 m μ .

$C_{19}H_{10}N_2OS_2$ (334,4) calculat C 64,65 H 3,02 N 8,38 S 19,15
găsit C 64,44 H 2,90 N 8,88 S 19,51

Obs. Substanța VIII tratată în același mod, însă fără adăugare de fericianură de potasiu, nu suferă nici o transformare.

b) 1,3 g (0,0067 moli) clorură a acidului furan-2.5-dicarboxilic (III) și 2,11 g (0,0083 moli) sare de zinc a 2-amino-tiofenolului (IV) se mojarază întîm și se trec într-o eprubetă, care se încălzește o oră și jumătate la 110°C. După răcire, se sparge eprubeta, se mojarază conținutul cu apă, se filtrează, se spală cu acid clorhidric diluat, amoniac diluat și apă. Produsul obținut se fierbe cu 250 ml acid acetic glacial și se filtrează fierbinte. Din soluție, prin răcire, se depun 0,9 g (R = 40%) I cu p.t. 281-282°C. λ_{max} 375 m μ .

$C_{18}H_{10}N_2OS_2$ (334,4) calculat C 64,65 H 3,02 N 8,38
găsit C 64,35 H 2,98 N 8,76

Spectrul în IR și UV este identic cu cel al substanței obținute prin metoda descrisă mai sus.

Produsul secundar (IX) de la prepararea lui I prin oxidarea lui VIII. (Anilida acidului 5-benziazolil-furan-2-carboxilic (IX)). Din soluția mămă de la recristalizarea din dimetilformamidă a lui I (vezi sinteza precedentă, metoda a), prin adăugare de 30 ml apă depun 0,4 g substanță cristalină galbenă cu p.t. 225°C. După recristalizare din alcool izoamilic se topește la 226-227°C. La cromatografia în strat subțire se dovedește a fi un produs unitar. Substanța e solubilă în acid clorhidric concentrat și precipită la diluare cu apă. În etanol și cloroform este greu solubilă. Spectrul în IR ν_{NH} 3290 cm^{-1} , ν_{CO} 1685 cm^{-1} . În UV λ_{max} 334 m μ .

$C_{18}H_{12}N_2O_2S_2$ (320,4) calculat C 67,48 H 3,77 N 8,74 S 10,01
găsit C 67,63 H 4,02 N 8,65 S 10,70

Condensarea bis-(2-aminofenil)-disulfurii (XII) cu clorura acidului furan-2.5-dicarboxilic (III). Un amestec de 1,5 g (0,0077 moli) III, 1,9 g (0,0077 moli) XII, 30 ml dioxan și 2 ml piridină anhidră se încălzește pe baia de apă o oră. După răcire conținutul vasului se toarnă în 400 ml apă, se acidulează cu acid clorhidric diluat, și se filtrează. Produsul brut (2 g) se recristalizează din 90 ml dimetilformamidă, sau din nitrobenzen. Produsul pur (XIII), 1,75 g (R = 60%), cristalin (ace lungi), de culoare galbenă, are p.t. 291-292°C. Substanța este foarte greu solubilă în metanol, cloroform, acid acetic glacial și ester acetic.

$C_{18}H_{12}N_2O_3S_2$ (368,4) calculat C 58,68 H 3,28 N 7,61
găsit C 58,47 H 3,53 N 7,51

Reducerea produsului de condensare XIII. 0,2 g (0,00054 moli) produs de condensare (XIII) se suspendă în 15 ml acid acetic glacial. Soluției care fierbe i se adaugă în interval de 15 minute 0,65 g (0,01 atom gram) pulbere de zinc, în cinci porțiuni. Soluția obținută, după filtrare la cald, se toarnă în 50 ml apă, din care prin ședere depune o masă rășinoasă solubilă în eter.

(Intrat în redacție la 23 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. V. Fărcașan și I. Mester, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chim., **12** (2), 69 (1967).
2. P. Iiechti, A. E. Siegrist, M. Duennenberger și E. Maeder, US. 3.095.421 prin C.A., **60**, 5681f (1964).
3. A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges., **12**, 2359 (1879).
4. M. T. Bogert și F. D. Snell, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1308 (1924).
5. M. T. Bogert și A. Stull, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 252 (1926).
6. A. Reissert, Ber. dtsh. chem. Ges., **37**, 3708 (1904).
7. M. Avram și Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu și aplicații în chimia organică*. Ed. tehnică, București, 1966, p. 501.
8. A. Klinkhardt, J. prakt. Chem., **25** (2), 46 (1882).
9. I. K. Phelps și W. J. Hale, Amer. Chem. J., **25**, 453 (1899).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (VII)

2,2'-[α : α' -фурилен]-бис-бензтиазол

(Резюме)

Описано получение 2,2'-[α : α' -фурилен]-бис-бензтиазола (I) двумя методами. Первый исходит из хлорида фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (II) с цинковой солью 2-амино-тиофенола (IV), а второй — из дитиоанилида фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (VIII), который подвергается действию феррицианида калия в щелочной среде. Идентичность веществ, полученных этими двумя методами, доказана их спектрами в ИК и УФ областях. При окислении VIII получается и побочный продукт, который — на основе поведения по отношению к кислотам, элементарного анализа и присутствия в ИК спектре характерных для вторичных амидов полос — авторы рассматривают как анилд 5-бензтиазолил-2-карбоновой кислоты (IX). Путём конденсации бис-(2-аминофенил)-дисульфида (XII) с хлоридом фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (II) было получено вещество XIII, которое, однако, при восстановлении с цинком в ледяной уксусной кислоте не привело к желанному результату.

DÉRIVÉS DU FURANE (VII)

Le 2 · 2' - [α · α' -furylène]-bis-benzthiazol

(Résumé)

On décrit la préparation du 2 · 2' - [α · α' -furylène]-bis-benzthiazol(I), qui peut être effectuée par deux voies. La première a son point de départ dans le chlorure de l'acide furane-2 · 5 - dicarboxylique(II) avec le sel de zinc du 2-amine-thiophénol(IV). La deuxième méthode consiste à soumettre la dithioanilide de l'acide furane-2 · 5-dicarboxylique(VIII) à l'action du ferricyanure de potassium dans un milieu alcalin. L'identité des substances obtenues par ces deux voies est attestée aussi par les spectres en IR et UV. Lors de l'oxydation du VIII l'on obtient aussi un produit secondaire, lequel — sur la base de son comportement à l'égard des acides, de l'analyse élémentaire et de la présence des bandes caractéristiques pour les amides secondaires dans le spectre IR — est considéré comme étant l'anilide de l'acide 5-benzthiazolyl-2-carboxylique(IX). Par la condensation du bis-(2-aminophényl)disulfure(XII) avec le chlorure de l'acide furane-2 · 5 - dicarboxylique(II) on a obtenu la substance XIII, mais celle-ci n'a pas donné les résultats attendus lors de sa réduction par le zinc dans de l'acide acétique glacial.

Chapter 1

Mathematics is the study of numbers, shapes, and patterns.

It is a branch of science that deals with the properties and relationships of numbers, shapes, and patterns.

Mathematics is a universal language that helps us understand the world around us.

Section 1.1

Introduction

This section introduces the basic concepts of mathematics, including numbers, shapes, and patterns.

We will explore the properties of numbers and how they relate to each other.

Understanding these concepts is essential for solving more complex problems.

Mathematics is a powerful tool that helps us analyze and understand the world.

By studying mathematics, we can develop critical thinking and problem-solving skills.

These skills are valuable in many areas of life, from science to business.

Mathematics is a beautiful and fascinating subject that we should all study.

Let's continue to explore the wonders of mathematics together.

Mathematics is the key to understanding the universe.

It is a journey of discovery and learning that never ends.

So let's embrace the challenge and enjoy the process of learning.

DETERMINAREA CADMIULUI(II) CU EDTA ÎN PREZENȚĂ DE ERIOCROM ROȘU B

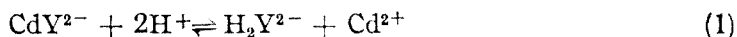
de

IOAN AL. CRIȘAN și PAULA TĂNASE

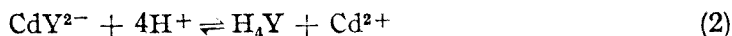
Cadmiul s-a determinat pînă în prezent pe cale complexometrică mai ales prin titrare directă cu complexon III în prezența unor indicatori metalocromici potrivit aleși, dar s-a determinat și prin retitrarea excesului de complexon III și prin metode fizico-chimice.

În lucrarea de față se dă o nouă metodă de determinare a cadmiului(II) bazată pe titrarea sa cu complexon III (notat prescurtat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), în prezență de eriocrom roșu B, un indicator metalocromic care nu s-a folosit pînă în prezent pentru determinarea cadmiului(II).

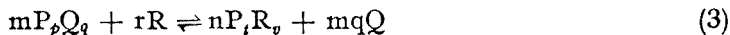
Pentru a se putea găsi condițiile în care trebuie efectuată titrarea complexometrică a cadmiului(II), este necesar să se cunoască stabilitatea etilendiamin-tetraacetatului de cadmiu(II) (notat CdY^{2-}) în funcție de aciditatea mediului de reacție. Cu alte cuvinte, se pune problema calculării pH-ului de început de descompunere acidă a complexonatului de cadmiu(II), potrivit reacției:



și a pH-ului de sfîrșit de descompunere acidă a acestui complexonat, conform reacției:



Aceste reacții sînt în fond reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, de tipul:



pentru al căror echilibru stoichiometric s-a demonstrat [1] că este valabilă formula:

$$[\text{R}] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K_{\text{P}_p\text{Q}_q}^m}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{\text{P}_r\text{R}_v}^n}} \quad (4)$$

cu ajutorul căreia se pot efectua calculele necesare.

Aplicînd formula (4) la reacțiile (1) și (2) și admițînd un grad de descompunere acidă de 99,9% ($\beta = 0,999$), 99% ($\beta = 0,99$), 1% ($\beta = 0,01$) și 0,1% ($\beta = 0,001$),

considerând următoarele constante: $K_{H_2N^{2+}} = 10^{16,42}$, $K_{HN^+} = 10^{21,09}$ [2] și $K_{CdY^{2-}} = 10^{16,62}$ [3], după efectuarea calculelor, se obțin datele trecute în tabelul 1. Examinând aceste date, se vede că complexonatul de cadmiu(II) începe să se descompună la $pH < 3-4$ și este practic total descompus la $pH = 0-1$, în funcție de condițiile concrete de lucru. Deci determinarea cadmiului(II) cu EDTA trebuie efectuată întotdeauna la $pH > 4$. Încercările noastre experimentale au demonstrat că această concluzie este verificată în practică. Ținând cont de rezultatele calculelor de mai sus, s-a reușit să se pună la punct următoarea metodă nouă pentru determinarea cadmiului(II):

Tabel 1

Concentrația ionilor de hidrogen la echilibrul stoechiometric al reacțiilor (1) și (2).				
c_0	β			
	0,999	0,99	0,01	0,001
10^{-1}	$10^{-0,62}$	$10^{-0,87}$	$10^{-2,40}$	$10^{-3,40}$
10^{-2}	$10^{-0,87}$	$10^{-1,12}$	$10^{-2,90}$	$10^{-3,90}$
10^{-3}	$10^{-1,12}$	$10^{-1,37}$	$10^{-3,40}$	$10^{-4,40}$

Tabel 2

Proba	mg cadmiu(II)		
	luat	afiat	diferența
1	11,19	11,18	-0,01
2	13,42	13,48	+0,06
3	15,66	15,61	-0,05
4	17,90	17,95	+0,05
5	20,14	20,16	+0,02
6	22,38	22,29	-0,09
7	24,61	24,61	$\pm 0,00$
8	26,85	26,88	+0,03
9	29,09	29,02	-0,07
10	31,35	31,27	-0,08

Modul de lucru. La soluția ce conține 10-35 mg Cd^{2+} în 100 cm^3 , de $pH = 1$, se adaugă 20 cm^3 soluție tampon de $pH = 10$ (clorură de amoniu și amoniac), trei picături soluție 0,1% de eriocrom roșu B în apă și apoi se titrează direct cadmiul cu o soluție de complexon III 0,02 M până la virajul culorii de la roz la galben. Sfârșitul titrării este marcat de apariția culorii galben clar. În tabelul 2 se dau rezultatele obținute cu această metodă la determinarea cadmiului(II) dintr-o serie de probe sintetice. Fiecare rezultat reprezintă media a trei determinări.

(Intrat în redacție la 28 iulie 1967)

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

1. C. Liteanu, I. Crișan, Stud.Univ.Babeș - Bolyai, Chem., **8**, (2), 113 (1963).
2. G. Schwarzenbach, W. Biedemann, Helv. Chim. Acta, **31**, 459 (1948).
3. G. Schwarzenbach, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **40**, 1773 (1957).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ(II) ПРИ ПОМОЩИ ЭДТА В ПРСУТСТВИИ КРАСНОГО ЭРИОХРОМА В (Резюме)

Приводится новый метод определения кадмия (II) при помощи ЭДТА в присутствии красного эриохрома В, при $pH = 10$ (аммиачная среда).

DETERMINATION OF CADMIUM(II) WITH EDTA IN PRESENCE OF ERIOCHROME RED B (Summary)

A new method for the determination of cadmium(II) with EDTA in the presence of eriochrome red B, at $pH = 10$ (ammoniac medium) is given.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICI (XXX)

Cercetări spectrofotometrice asupra fericitratilor

de

ZENO ANDREI și ADRIANA BARTEȘ

Compușii chelatici ai ionului Fe(III) cu cel citric au fost studiați de mai mulți cercetători [1-6] îndeosebi pe cale potențiometrică și spectrofotometrică. Cu toate acestea nu a fost încă suficient clarificat mecanismul reacției dintre Fe(III) și acidul citric în mediu puternic acid, $\text{pH} < 1,5$, pentru care datele din literatură sînt contradictorii. Deși majoritatea autorilor sînt de acord că la pH coborît se formează un singur complex fericitric, avînd raportul de combinare 1:1, părerile lor diferă în privința numărului de protoni dislocați de către ionul Fe(III) din molecula acidului citric și a naturii grupărilor funcționale ($-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$) de unde provin. Astfel, unii autori [2,5], ale căror cercetări au fost întreprinse în mediu acid ($\text{pH}: 1,0-2,0$), susțin că formarea complexului are loc prin deplasarea a 2 protoni, iar alții [4,6], lucrînd la $\text{pH} > 2$, au găsit că pleacă 3 protoni. Drept consecință diferă și valorile constantelor de echilibru calculate.

În lucrarea de față, folosind metodele de calcul aplicate în studiul feriglicolaților și feritartraților [7, 8], se aduc noi date privitoare la mecanismul reacției dintre ionul Fe(III) și acidul citric în domeniul puternic acid ($\text{pH}: 0,4-1,3$).

Partea experimentală. S-au trasat curbele de absorbție ale soluțiilor 0,02 m de perclorat feric, de acid citric și ale amestecurilor lor în diferite raporturi, între 300 și 500 nm (fig. 1). Toate soluțiile mai conțineau acid percloric 0,1 m. Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Zeiss VSU-1, folosind cuve de cuarț avînd grosimea $d = 0,5$ cm și 0,1 cm, astfel ca valorile extincțiilor să poată fi menținute în domeniul lor optim de măsurare. Pentru comparație s-a utilizat o soluție apoasă 0,1 m de acid percloric. Curbele de absorbție din fig. 1 cuprind valorile extincțiilor raportate la $d = 0,1$ cm pentru ca diagrama să fie cit mai clară.

În fig. 1 este redată și curba de absorbție a amestecului ce conține un mare exces de acid citric (perclorat feric $1 \cdot 10^{-3}$ m și acid citric 1,0 m), în comparație cu o soluție avînd aceeași concentrație în acid citric.

Fig. 2 reprezintă curbele abaterilor de la aditivitate ΔE ale amestecurilor izomolare, avînd concentrațiile globale în sare ferică și acid citric cuprinse între $2,5 \cdot 10^{-3}$ și $4 \cdot 10^{-2}$ m. Amestecurile mai conțineau fiecare acid percloric 0,1 m. Acest exces de acid asigura o valoare constantă atît a concentrației ionilor de hidrogen, cît și a forței ionice, o dată cu suprimarea practic completă a hidrolizei ionilor ferici. S-a lucrat la lungimea de undă $\lambda = 400$ nm, unde absorbția soluțiilor se datorește practic doar complexului. În figură curbele sînt trasate în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin proporția relativă a acidului citric $X_{\text{H,Cit}}$. Extincțiile, determinate în cuve de dimensiuni potrivite ca măsurătorile să aibă precizia maximă, au fost raportate la grosimi d astfel alese încît să fie îndeplinită

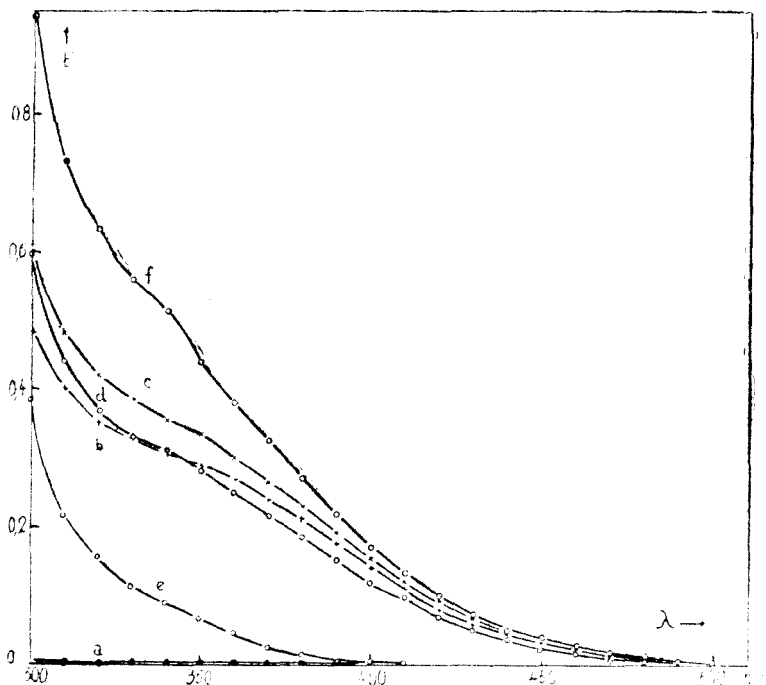


Fig. 1. Curbele de absorbție ale soluțiilor de acid citric 0,02 m (a), perclorat feric 0,02 m (e) și ale amestecurilor lor în raporturile de 7:3; 1:1 și 3:7 (b, c, d). Toate soluțiile mai conțineau HClO_4 0,1 m. Extincțiile sînt raportate la grosimea stratului $d = 0,1$ cm, în comparație cu HClO_4 0,1 m. Curba f: acid citric 1,0 m + $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 1 \cdot 10^{-3}$ m + HClO_4 0,1 m ($d = 0,5$ cm) în comparație cu acid citric 1,0 m + HClO_4 0,1 m.

condiția $c \cdot d = 3 \cdot 10^{-2}$ (unde c este concentrația globală de acid citric și azotat feric din amestecurile izomolare). În felul acesta s-a urmărit să se scoată în evidență efectul diluției asupra aspectului curbelor, reprezentînd totodată convenabil toate curbele în aceeași diagramă.

Aceste date experimentale au servit atât la determinarea raportului de combinare în complex, cît și la calcularea constantei de echilibru a reacției dintre ionul $\text{Fe}(\text{III})$ și acidul citric. Valorile astfel obținute pentru constanta de echilibru au fost verificate prin metodele lui Edmonds și Birnbaum [9] și Heller și Schwarzenbach [10]. În acest scop s-au măsurat extincțiile, la $\lambda = 400$ nm, a unor serii de soluții ce conțineau diferite concentrații ale ionilor de hidrogen (0,05–0,4 m). În fiecare serie de amestecuri concentrația ionilor $\text{Fe}(\text{III})$ era păstrată constantă, în timp ce concentrația acidului citric, aflat în exces, varia între limite destul de largi. Valorile acestor concentrații sînt date în tabelul 3. Forța ionică, $\mu = 1,00$, s-a păstrat constantă cu azotat de sodiu.

S-a determinat apoi coeficientul de extincție molar, ϵ , la $\lambda = 400$ nm, folosind valorile extincțiilor unei serii de soluții avînd concentrațiile ionilor $\text{Fe}(\text{III})$ cuprinse între $1 \cdot 10^{-4}$ și $1 \cdot 10^{-3}$ m, în prezență de acid citric 0,5 m și acid azotic 0,05 m, la o forță ionică $\mu = 1,0$ ajustată cu azotat de sodiu. Pentru comparație s-a utilizat o soluție avînd aceeași concentrație în acid citric și acid azotic, din care lipsea însă sarea ferică. Rezultatele obținute sînt redată în fig. 3.

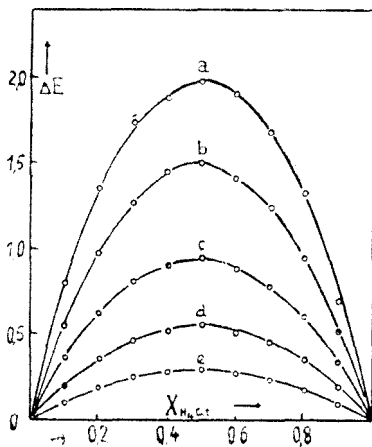


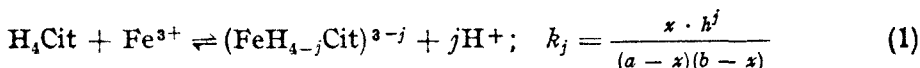
Fig. 2. Curbele abaterilor de la aditivitate a extincțiilor pentru amestecurile izomolare $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] + [\text{H}_4\text{Cit}]$: a) 0,04 m; b) 0,02 m; c) 0,01 m; d) 0,005 m și e) 0,0025 m · $[\text{HNO}_3] = = 0,1$ m; $\lambda = 400$ nm; $\mu = 1,00$; $d = 3/c \cdot 10^2$ cm.

Raportul de combinare în complex. Toate curbele abaterilor de la aditivitate ale soluțiilor izomolare (fig. 2) prezintă un maxim pronunțat la raportul de 1 : 1, indiferent de condițiile experimentale (fig. 1). Pe de altă parte curbele de absorbție ale soluțiilor (fig. 1) își păstrează alura cu creșterea excesului de acid citric; astfel chiar și la un exces de 1000 acid citric pentru 1 Fe(III) nu se evidențiază existența unui alt complex ce ar conține mai mult decât 1 citrat în moleculă.

Aceste concluzii sînt în concordanță cu cele obținute anterior în literatură [2, 4—6].

Totodată, pe cale potențiometrică [11] s-a arătat că amestecurile continue izomolare de sare ferică și acid citric 0,1 m prezintă o scădere remarcabilă a pH-ului, cu un minim evident ($\Delta\text{pH} = 0,4$) la raportul molar de 1 : 1.

Se poate deci considera că ionul Fe(III) formează cu acidul citric (H_4Cit) un complex în raport de 1 : 1, prin dislocare de protoni după schema generală de reacție



avînd constanta de echilibru k_j , unde s-a notat cu

- x — concentrația de echilibru a complexului format,
- h — concentrația de echilibru a ionilor H^+ ,
- j — numărul de protoni deplasați în reacție,
- a — concentrația totală a acidului citric în amestec,
- b — concentrația totală a sării ferice în amestec.

Determinarea directă a coeficientului de extincție. Coeficientul de extincție a fost calculat din extincția soluțiilor ce conțineau un mare exces de acid citric (fig. 3). În prima aproximație s-a considerat că toți ionii ferici sînt angajați în complex. Apoi s-a făcut corecția corespunzătoare ionilor ferici neangajați în complex, a căror concentrație evaluată pe baza constantei de echilibru k_j (calculată în paragraful următor) reprezintă aproximativ 2% din cantitatea inițială de sare ferică. În acest fel s-a găsit că la $\lambda = 400$ nm coeficientul de extincție al complexului are valoarea de $510 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Determinarea constantei de echilibru a reacției dintre ionul Fe(III) și acidul citric. Calculul constantei de echilibru a reacției (1) s-a efectuat prin prelucrarea datelor experimentale redată în fig. 2 și tabelul 3, utilizînd următoarele trei metode de lucru, aplicate anterior în studiul feriglicolaților și feritartraților [7, 8].

1. Dacă se consideră două soluții, notate cu 1 și 2, ce conțin sare ferică și acid citric, constanta de echilibru a reacției (1) se poate scrie

$$k_j = \frac{x_1 \cdot h_1^j}{(a_1 - x_1)(b_1 - x_1)} = \frac{x_2 \cdot h_2^j}{(a_2 - x_2)(b_2 - x_2)} \quad (2)$$

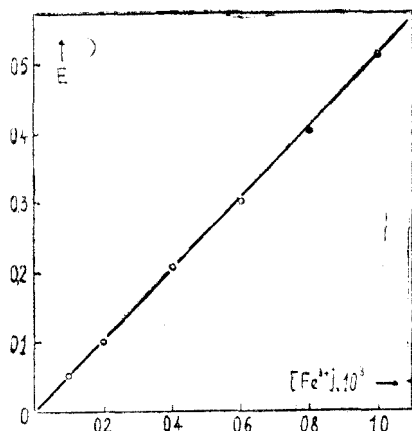


Fig 3. Verificarea legii lui Lambert-Beer. $[\text{H}_4\text{Cit}] = 0,5 \text{ m}$; $[\text{HNO}_3] = 0,05 \text{ m}$; $\lambda = 400 \text{ nm}$; $\mu = 1,00$; $d = 1 \text{ cm}$.

Concentrația x a complexului format poate fi exprimată, conform legii lui Lambert-Beer, prin extincțiile E_1 și E_2 ale soluțiilor, măsurate într-un domeniu spectral unde absoarbe doar complexul. Deoarece la $\lambda = 400$ nm prezintă o ușoară absorbție și ionii ferici (fig. 1), s-a luat extincția complexului egală cu abaterea de la aditivitate ΔE a extincțiilor fiecărei soluții (fig. 2).

Înlocuind

$$x = \frac{E}{\varepsilon} \quad (3)$$

în relația (2) se obține, prin regruparea termenilor, o ecuație de gradul II în ε

$$A \cdot \varepsilon^2 + B \cdot \varepsilon + C = 0 \quad (4)$$

în care valorile coeficienților A , B și C depind de condițiile de lucru alese.

Cînd cele două soluții au extincții diferite și acidități identice, $E_1 \neq E_2$ și $h_1 = h_2 = h$, se găsește

$$A = E_2 a_1 b_1 - E_1 a_2 b_2$$

$$B = E_1 E_2 [(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)]$$

și

$$C = E_1^2 E_2 - E_2^2 E_1$$

Alegînd condițiile experimentale astfel ca $(a_1 + b_1) > (a_2 + b_2)$ și $E_1 > E_2$, ε este dat de expresia

$$\varepsilon = \frac{E_1}{x_1} = \frac{E_2}{x_2} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (5)$$

obținută prin rezolvarea ecuației (4).

Dacă însă $E_1 = E_2 = E$ și $h_1 = h_2 = h$ coeficienții ecuației vor fi

$$A = a_1 b_1 - a_2 b_2$$

$$B = E [(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)]$$

și

$$C = 0$$

Tabel 1 iar

Calculul constantelor de echilibru din extincțiile amestecurilor izomolare cu ajutorul ecuației (5)

$h = 0,1$ m; $\lambda = 400$ nm; $\mu = 1,00$; $T = 25^\circ\text{C}$; $d = 1$ cm

$a_1 + b_1$	E_1	$a_2 + b_2$	E_2	ε	k_1	k_2	k_3
0,040	2,256	0,020	0,831	339	5,82	0,582	0,0582
0,040	1,826	0,020	0,657	399	4,85	0,485	0,0485
0,040	1,780	0,020	0,638	392	4,77	0,477	0,0477
0,020	0,848	0,010	0,272	395	5,40	0,540	0,0540
0,020	0,831	0,010	0,261	416	4,17	0,417	0,0417
0,010	0,261	0,005	0,078	363	5,10	0,510	0,0510
0,010	0,208	0,005	0,060	456	3,96	0,396	0,0396
0,005	0,060	0,0025	0,016	581	2,93	0,293	0,0293
Media				418	4,63	0,463	0,0463

$$\varepsilon = \frac{E}{x} = -\frac{B}{A} = \frac{E(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)}{a_1 b_1 - a_2 b_2} \quad (6)$$

Alegerea potrivită a lui E , a și b din curbele Job izomolare (fig. 2) permite obținerea prin această metodă de calcul a unor valori suficiente de exacte ale coeficientului de extincție, deci și ale concentrației x a complexului, cu ajutorul relațiilor (3), (5) și

(6). Datele experimentale utilizate și cele calculate ale lui ϵ și k (pentru j : 1, 2 și 3) figurează în tabelele 1 și 2.

Tabel 2

Calculul constantelor de echilibru din extincțiile amestecurilor izomolare cu ajutorul ecuației (6)

$$h = 0,1 \text{ m}; \lambda = 400 \text{ nm}; \mu = 1,00; T = 25^\circ\text{C}; d = 1 \text{ cm}$$

$a_1 \cdot 10^3$	$b_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^3$	$b_2 \cdot 10^3$	E	ϵ	k_1	k_2	k_3
3,200	36,800	6,100	13,900	0,850	515	3,02	0,302	0,0302
1,120	38,900	1,600	18,400	0,300	424	4,52	0,452	0,0452
1,300	18,700	2,600	7,400	0,250	493	3,54	0,354	0,0354
0,940	19,060	1,750	8,250	0,190	546	3,17	0,317	0,0317
0,650	9,350	1,575	3,425	0,080	583	2,89	0,289	0,0289
0,200	9,800	0,365	4,635	0,025	463	3,09	0,309	0,0309
0,365	4,635	1,250	1,250	0,025	487	3,68	0,368	0,0368
0,325	4,675	0,858	1,642	0,022	500	3,38	0,338	0,0338
Media					501	3,41	0,341	0,0341

2. Metoda lui Edmonds și Birnbaum [9] utilizează două amestecuri, notate cu 1 și 2, ce conțin unul dintre reactivi în mare exces față de al doilea ($a \gg b$), astfel încît concentrația x a complexului se poate neglija față de concentrația totală a ligandului, rezultînd pentru constanta de echilibru k_j expresia

$$k_j = \frac{(E_1 a_2 - E_2 a_1) h^j}{a_1 a_2 (E_2 - E_1)} \quad (7)$$

Valorile obținute pe această cale, în soluții cu h : 0,05; 0,10; 0,15; 0,25 și 0,4 m, sînt redade în tabelul 3.

Tabel 3

Calculul constantelor de echilibru din amestecuri cu acid citric în exces prin metoda lui Edmonds și Birnbaum [9]

$$\lambda = 400 \text{ nm}; \mu = 1,00; T = 25^\circ\text{C}; d = 1 \text{ cm}$$

h	b	a_1	E_1	a_2	E_2	ϵ	k_1	k_2	k_3
0,4	0,005	0,50	0,716	0,050	0,111	362	0,526	0,211	0,0845
		0,35	0,580			394	0,477	0,191	0,0762
		0,20	0,380			395	0,476	0,190	0,0760
		0,10	0,210			388	0,485	0,196	0,0772
Media						385	0,491	0,197	0,0786
0,25	0,005	0,50	1,208	0,050	0,285	377	0,890	0,222	0,0555
		0,35	1,058			385	0,869	0,217	0,0543
		0,20	0,750			328	1,049	0,262	0,0655
		0,10	0,490			310	1,097	0,274	0,0685
Media						350	0,975	0,244	0,0609

Tabel 3 (continuare)

h	b	a_1	E_1	a_2	E_2	ε	k_1	k_2	k_3
0,15	0,005	0,50	1,680	0,050	0,700	383	1,690	0,254	0,0381
		0,35	1,576			398	1,620	0,244	0,0365
		0,20	1,364			399	1,620	0,244	0,0365
		0,10	1,054			426	1,460	0,220	0,0331
Media						401	1,600	0,241	0,0361
0,10	0,002	0,20	0,762	0,020	0,330	445	2,940	0,294	0,0294
		0,14	0,729			457	2,830	0,283	0,0283
		0,08	0,615			439	3,090	0,309	0,0309
		0,04	0,487			465	2,750	0,275	0,0275
Media						452	2,900	0,290	0,0290
0,05	0,001	0,10	0,496	0,010	0,297	533	6,25	0,313	0,0157
		0,07	0,484			537	6,10	0,305	0,0153
		0,04	0,451			544	6,00	0,300	0,0150
		0,02	0,382			525	6,26	0,313	0,0157
Media						537	6,15	0,308	0,0154

Ecuția (7), prin regruparea termenilor și logaritmare, se poate scrie sub forma linearizată

$$\log \frac{a_1 a_2 (E_1 - E_2)}{E_2 a_1 - E_1 a_2} = j \log h - \log k_j \quad (8)$$

ce permite ca din panta dreptei $\log [a_1 a_2 (E_1 - E_2) / (E_2 a_1 - E_1 a_2)] = f(\log h)$ să se determine valoarea lui j . Folosind datele experimentale din tabelul 3 s-a obținut dreapta din fig. 4, pentru care $j = 2,2$.

3. Expresia matematică a constantei de echilibru k_j (1) poate fi pusă sub forma unei ecuații de gradul II în raport cu x

$$k_j x^2 - [k_j(a+b) + h^j]x + k_j \cdot a \cdot b = 0 \quad (9)$$

care, după înlocuirea lui $x = E/\varepsilon$ și împărțire cu E , devine

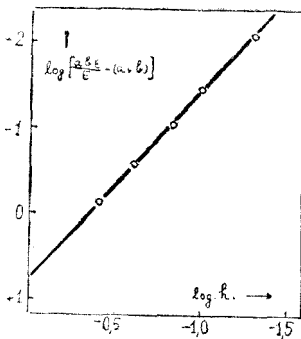


Fig. 4. Determinarea grafică, pe baza ecuației (8) și (14), a numărului de protoni deplasați în reacția (1).

$$\frac{k_j \cdot E}{\varepsilon^2} - \frac{k_j(a+b) + h^j}{\varepsilon} + \frac{k_j \cdot a \cdot b}{E} = 0. \quad (10)$$

Dacă $\varepsilon \gg E$, cum este cazul aici, primul termen se poate neglija și după unele regrupări relația (10) ia forma

$$\frac{a \cdot b}{E} = \frac{a+b}{\varepsilon} + \frac{h^j}{k_j \cdot \varepsilon} \quad (11)$$

Reprezentând $a \cdot b/E = f(a+b)$ se obține o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine se poate calcula ε și k_j ; pentru $j: 1; 2$ și 3 , la diferite acidități h . Valoarea corectă a lui j va fi aceea pentru care k_j rămâne constantă indiferent de aciditatea soluției.

Valorile lui ε și k_j calculate cu ajutorul ecuației (11), folosind datele experimentale ale soluțiilor utilizate

Tabel 4

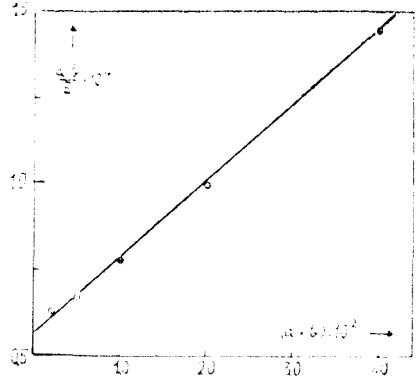
Calculul constantelor de echilibru din
extincțiile amestecurilor cu acid citric
în exces, cu ajutorul ecuației (10)

$$\lambda = 400 \text{ nm}; \mu = 1,00;$$

$$T = 25^\circ\text{C}; d = 1 \text{ cm}$$

h	ϵ	k_1	k_2	k_3
0,40	392	0,490	0,196	0,0784
0,25	372	0,895	0,224	0,0560
0,15	399	1,632	0,245	0,0368
0,10	447	2,935	0,294	0,0294
0,05	539	6,105	0,305	0,0153

Fig. 5. De-
terminarea
grafică, pe
baza ecuației
(11), a lui k_j
și ϵ .



la aplicarea metodei lui Edmonds și Birnbaum (tabelul 3), sînt redată în tabelul 4. Pe de altă parte, cu datele amestecurilor izomolare la $h = 0,1 \text{ m}$ (fig. 2) s-a obținut dreapta din fig. 5 pentru care $\epsilon = 463$, $k_1 = 3,802$, $k_2 = 0,380$ și $k_3 = 0,0380$.

În cazul amestecurilor cu $a \gg b$, b se poate neglija față de a , și ecuația (11) ia forma lineară

$$\frac{b}{E} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{h^j}{k_j \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{a} \quad (12)$$

identică cu ecuația lui Heller și Schwarzenbach (în primă aproximație) [10]

$$\frac{b}{E} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{h^j}{k_j \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{(a - E/\epsilon)} \quad (13)$$

în care s-a neglijat concentrația complexului ($x = E/\epsilon$) față de concentrația totală a acidului citric. Aplicînd ecuația (13) datelor experimentale din tabelul 3, s-au obținut dreptele din fig. 6 care dau, cum era de așteptat, pentru ϵ și k_j valori practic identice cu cele calculate pe baza ecuației (11).

Valoarea lui j se poate calcula direct, pe cale grafică, plecînd de la ecuația (11) care, prin regruparea termenilor și logaritmare, devine

$$\log \left[\frac{a \cdot b \cdot \epsilon}{E} - (a + b) \right] = j \log h - \log k_j \quad (14)$$

Folosind datele experimentale din tabelul 3 și valorile lui ϵ calculate cu ajutorul ecuației (11) din tabelul 4, s-a obținut, reprezentînd $\log [(a \cdot b \cdot \epsilon/E) - (a + b)] = f(\log h)$, o dreaptă care se suprapune peste cea trasată pe baza ecuației (8) (fig. 4).

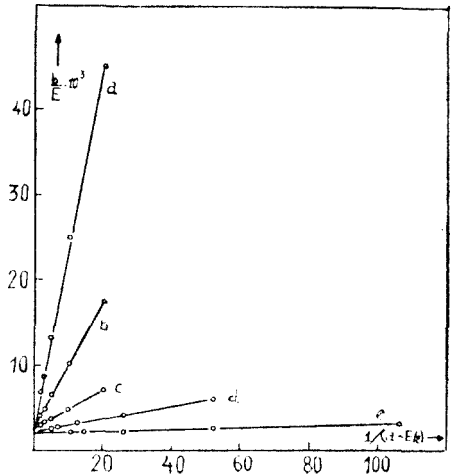
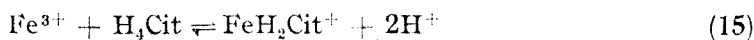


Fig. 6. Determinarea grafică, pe baza ecuației (13), a lui k_j și ϵ . Curbele a) $h = 0,4 \text{ m}$; b) $h = 0,25 \text{ m}$; c) $h = 0,15 \text{ m}$; d) $h = 0,10 \text{ m}$; e) $h = 0,05 \text{ m}$. $\lambda = 400 \text{ nm}$; $[\text{HNO}_3] = 0,10 \text{ m}$; $\mu = 1,00$; $d = 1 \text{ cm}$.

Examinând rezultatele din tabele și figuri reiese în mod evident că, în orice condiții, se obțin constante veritabile doar când $j = 2$. Pentru $j = 1$ și $j = 3$ valorile lui k_1 și k_3 variază monoton o dată cu creșterea acidității. Se poate deci considera că reacția dintre ionul Fe(III) și acidul citric, la $\text{pH} < 1,3$, are loc după schema



având $k_2 = 0,256 \pm 0,055$, la $\mu = 1,00$.

Deoarece formarea complexului feriglicolic [8], în același domeniu de pH, are loc de asemenea prin deplasarea a 2 ioni de hidrogen — care provin în mod necesar doar de la o grupare $-\text{COOH}$ și alta $-\text{OH}$ — având $k_2 = 0,0292 (\pm 0,0040)$, se poate admite prin analogie că și în complexul FeH_2Cit^+ ionul Fe^{3+} este fixat tot printr-o grupare carboxilică și una hidroxilică, pentru a da un ciclu chelatic stabil de 5 atomi [12].

Valoarea constantei de echilibru $k_2 = 0,256$ a reacției (14) concordă perfect cu cele date de L a n d f o r d și Q u i n a n [2] ($k_2 = 0,274$) și H a m m, S c h u l l și G r a n t [5] ($k_2 = 0,270$), raportate la aceeași schemă de reacție.

Valoarea fracționară a lui $j = 2,20$ (fig. 4) s-ar putea atribui faptului că în interacțiunea ionului Fe(III) cu cel citric, pe lângă formarea cu precădere a complexului FeH_2Cit^+ , se formează concomitent, într-o măsură mult mai redusă, și complexul FeHCit^0 , prin eliberarea a 3 ioni de hidrogen. Astfel în medie fiecare ion feric ar deplasa câte 2,2 protoni în reacția cu acidul citric. Deoarece formarea complexului FeHCit^0 va fi favorizată de scăderea acidității, apare explicabilă neconcordanța dintre rezultatele cercetărilor [2, 4–6] întreprinse în diferite domenii de pH, asupra complexului cu raportul de $1\text{Cit} : 1\text{Fe}$. Din variația lui k_2 și k_3 cu aciditatea (tabel 3 și 4) se poate însă conchide că în domeniul de pH studiat (0,4–1,3) este predominantă reacția (15) cu formarea complexului FeH_2Cit^+ , în care ionul citrat este bidentat.

(Intrat în redacție la 30 octombrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Bobtelsky și J. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2286 (1947).
2. O. E. Lanford și J. R. Quinan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2900 (1948).
3. C. Bertin-Batsch, *Ann. Chim. (France)*, **7**, 481 (1952).
4. R. C. Warner și I. Weber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5086 (1953).
5. R. E. Hamm, Ch. M. Schull și D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2111 (1954).
6. C. F. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5078.
7. I. Cădăriu și Z. Andrei, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **11** (2) 119 (1966).
8. G. Niac și Z. Andrei, *Rev. Roum. Chim.*, **12**, 801 (1967).
9. S. M. Edmonds și N. Birnbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1471 (1941).
10. J. Heller și G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta.*, **35**, 812 (1952).
11. I. Cădăriu și Z. Andrei, manuscris.
12. S. Chaberek și A. E. Martell, *Organic Sequestering Agents*. Chapman and Hall, London, 1959.

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXX)*Спектрофотометрические исследования феррицитратов*

(Резюме)

Спектрофотометрическое исследование зависимости константы равновесия от pH показывает, что при $\text{pH} < 1,3$ между ионом Fe (III) и лимонной кислотой образуется хелат путём выделения двух ионов водорода и присоединения иона Fe (III) к по одному атому кислорода карбоксильной и гидроксильной групп. Константа равновесия имеет значение $k_2 = 0,256 \pm 0,055$, при $T = 25^\circ\text{C}$ и $\mu = 1,00$.

COMPLEXES OF TRIVALENT METALS WITH ORGANIC HYDROXY ACIDS (XXX)

Spectrophotometric Investigations on Ferricitrates

(Summary)

Using spectrophotometric methods it has been found — from the pH dependence of the equilibrium constant — that at $\text{pH} < 1.3$ a chelate between the Fe(III) ion and the citric acid is formed, through elimination of two hydrogen ions and fixing the Fe (III) ion at an oxygen atom in both carboxyl and hydroxyl groups. The equilibrium constant has the value $k_2 = 0.256 \pm 0.055$, at $T = 25^\circ\text{C}$ and $\mu = 1.00$.

MICROMETODA CRONOMETRICĂ PENTRU DOZAREA SELENIULUI

de

acad. RALUCA RIPAN și GHEORGHE VERICEANU

În literatura de specialitate există câteva metode pentru microdozarea seleniului. Dintre acestea, majoritatea sînt microgravimetrice sau fotometrice. Astfel, seleniul se dozează fotometric [1, 2, 3], colorimetric [4], fotocolorimetric [5], spectral [6, 7], microgravimetric [8, 9, 10].

Principiul metodei. Prezenta metodă de dozare se bazează pe viteza de reacție mică între ionul selenios și ionul de iod în mediu acid și la concentrații foarte mici. N. Calu [11] dozează ionul de iod utilizînd un fenomen catalitic. Se folosește dozarea comparativă a două probe cunoscute o dată cu proba necunoscută, probele respective putînd fi considerate probe martor.

În prezenta lucrare se folosesc tot dozări comparative, pentru calcularea cantității de substanță necunoscută aplicîndu-se metoda de interpolare prin părți proporționale [12]. Se aplică formula :

$$C_x = C_a - \frac{(t_x - t_a)(C_a - C_b)}{t_b - t_a}$$

unde C_x este cantitatea necunoscută de substanță, C_a și C_b sînt cantități cunoscute de substanță cu care s-au făcut determinările comparative, t_x este timpul de reacție pentru cantitatea de substanță necunoscută, iar t_a și t_b timpul de reacție probele martor.

Se respectă raportul $C_a > C_x > C_b$, cînd timpul de reacție se supune raportului $t_b > t_x > t_a$. Pentru fiecare determinare s-a măsurat timpul de reacție între ionul selenios și ionul de iod în mediu de acid clorhidric. Se măsoară timpul pînă ce apare colorația albastră (se adaugă și amidon).

Partea experimentală. Reactivii folosiți. Iodură de potasiu soluție apoasă 2,5%. Pentru ca iodura de potasiu să fie liberă de iod și iodat, se recomandă să se calcineze la 500–600 °C înainte de folosire.

Acid clorhidric 1 : 1.

Amidon 2%.

Acid selenios preparat în concentrație $\sim n/10$ și dozat, s-a diluat pînă la obținerea unor soluții de ordinul a $1\mu\text{g/ml}$ exprimat în seleniu. S-a preparat o soluție cu $T_1 = 1\mu\text{g/ml}$ și alta cu $T_2 = 1,55\mu\text{g/ml}$.

Apă folosită trebuie să fie bidistilată, proaspătă, deoarece oxigenul dizolvant provenit din aer influențează rezultatele analizei măbind viteza de reacție. Se poate folosi apă bidistilată păstrată în sticle ermetic închise.

Modul de lucru. Soluțiile de mai sus se introduc într-un pahar de 150 ml. Ordinea în care se adaugă soluțiile este următoarea: 1. acid selenios, 2. acid clorhidric, 3. apă, 4. amidon, 5. iodură de potasiu. Soluția de iodură de potasiu se adaugă dintr-o dată cu ajutorul unei fiole. Se măsoară cu cronometrul timpul de cînd a fost adăugată soluția de iodură de potasiu și pînă la apariția iodului care virează în albastru cu amidonul. În tot acest timp paharul se agită ușor pentru omogenizarea soluției. Se lucrează în vase (pahare, fiole) uscate perfect. Sub pahar se așază o foaie de hirtie albă pentru a se putea sesiza mai bine sfîrșitul reacției. Pentru orientare, s-au făcut determinările trecute în tabelul 1 folosindu-se soluția de acid selenios cu $T_1 = 1\mu\text{g Se/ml}$.

Reprezentînd grafic concentrația în selen în funcție de timp obținem curba din fig. 1. Din grafic se vede că nu s-a obținut o curbă suficient de simetrică, probabil din cauza diferențelor de temperatură. Trebuie să ținem seama ca în timpul unei determinări comparative să se mențină temperatura constantă, deoarece cu creșterea ei viteza de reacție crește.

Din tabelul 1 rezultă că diferența de timp între două probe consecutive la concentrații între $4\mu\text{g}$ și $12\mu\text{g}$ diferența de timp este destul de mare, iar sub $4\mu\text{g}$ diferența de timp între două probe consecutive este foarte mare, însă sfîrșitul reacției nu se poate observa decît foarte greu din cauză că ionul selenios se găsește în concentrație foarte mică.

Tabel 1

Dependența timpului de reacție de concentrația în ion selenios

Nr. crt.	H_2SeO_3 ml	H_2O ml	Timp mediu sec	Cant. Se μg .
1	20	18	8,7	20
2	16	22	10,5	16
3	12	26	16,5	12
4	8	30	31,2	8
5	6,5	31,5	42,2	6,5
6	4,5	33,5	61,2	4,5
7	3,5	34,5	100,1	3,5
8	2	36	238	2

Notă explicativă. La fiecare din probele de mai sus s-au adăugat următoarele volume: 2ml soluție de amidon; 5ml soluție HCl 1 : 1; 5 ml soluție KJ 2,5%. Volumul final a fost deci de 50 ml.

După cum s-a arătat, determinările pe substanță cu concentrație necunoscută au fost făcute o dată cu determinările pe substanță cu concentrație cunoscută.

În tabelul 2 sînt trecute rezultatele experimentale pentru un număr de 19 probe.

Tabel 2

Rezultate obținute la dozarea cronometrică a ionului selenios folosind probe comparative

Nr. crt.	Cant. subst.			Apă			Timpul mediu			C _x		Eroare %
	C _x ml	C _a ml	C _b ml	x ml	a ml	b ml	t _x sec	t _a sec	t _b sec	calc. μg	găs. μg	
1	2,0	3,5	2,5	36,0	34,5	35,5	119,0	84,0	173,0	3,10	3,107	-0,1
2	3,5	6,5	5,0	34,5	31,5	33,0	49,3	40,0	53,8	5,425	5,49	+1,2
3	4,2	7,5	6,0	33,8	30,5	32,0	42,0	32,5	48,2	6,51	6,59	+1,2
4	5,0	8,0	7,0	33,0	30,0	31,0	32,4	30,2	43,0	7,75	7,83	+1,0
5	6,0	11,0	9,0	32,0	27,0	29,0	19,7	15,3	20,5	9,30	9,31	-0,01
6	8,5	14,5	12,0	29,0	24,0	26,0	14,4	13,6	15,2	13,17	13,00	-1,3

Din datele obținute se observă că majoritatea erorilor sînt în plus, ceea ce se datorește modului de calcul. Se observă de asemenea că dacă probele sînt mai apropiate ca valoare (cantitatea de substanță deci și timp de reacție), erorile sînt mai mici. Nu s-a trecut temperatura la care s-a lucrat, deoarece pentru fiecare determinare, probele s-au lucrat în aceleași condiții. De remarcat este faptul că în timpul unei determinări trebuie să se păstreze constante condițiile de iluminare, să se lucreze cu aceiași reactivi, pentru a evita erorile introduse de aceste schimbări. Nu s-a studiat influența diferiților ioni asupra timpului de reacție, dar este ușor de înțeles că substanțele oxidante sau cele reducătoare îl modifică. Erorile obținute folosind această metodă de determinare, fiind mici față de erorile pe care le dau alte metode la aceeași concentrație de substanță, metoda poate fi folosită cu succes pentru cantități de seleniu variind între 3 μg și 13 μg. Se observă faptul că erorile obținute sînt asemănătoare cu cele din macroanaliză (ceva mai mari).

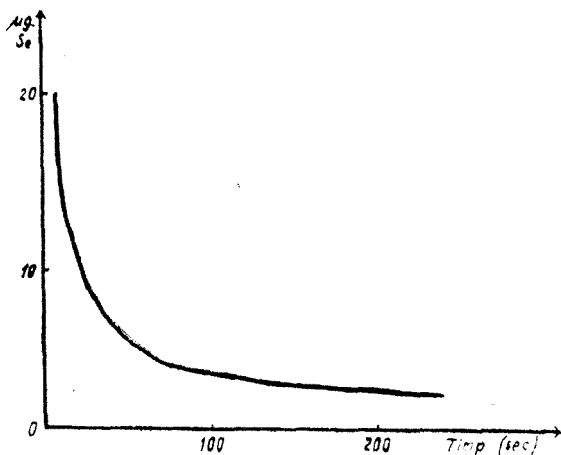


Fig. 1

Determinarea cronometrică a produsului de solubilitate al unor seleniți. Produsul de solubilitate al unor seleniți a fost determinat prin solvirea seleniților în soluții diluate de acid azotic, sulfuric, clor hidric și măsurarea pH-ului [13], respectiv pe cale conductometrică [14]. Se știe că produsul de solubilitate al unor săruri greu solubile se poate determina măsurînd concentrația unui ion al sării respective în soluția ei saturată. Metoda de dozare descrisă mai sus, s-a aplicat pentru determinarea produsului de solubilitate al unor seleniți, măsurînd cronometric concentrația ionului selenios în soluțiile saturate ale acestora.

Modul de lucru. S-a agitat selenitul al cărui produs de solubilitate s-a determinat, cu apă bidistilată timp de 8 ore. Agitarea s-a făcut cu un vibrator de 50 Hz. S-a filtrat apoi prin filtru și pîlnie uscată (hîrtie cu bandă albastră) și apoi s-a luat o cotă parte din filtrat, dozîndu-se seleniul cronometric. De cele mai multe ori, deoarece concentrația în ion selenios era mai mare decît în condițiile de lucru stabilite pentru dozarea cronometrică, s-a luat o cantitate din filtrat măsurată precis și s-a diluat la balon cotat, de exemplu: 1 : 10; 1 : 50, etc.

În tabelul 3 este dată ca exemplu determinarea produsului de solubilitate al selenitului de cobalt.

Tabel 3

Determinarea produsului de solubilitate al selenitului de cobalt la 20°C

Diluție	Cant. sol.			Apă			Timp mediu			c	μg/ml
	C _x ml	C _a g	C _b g	x ml	a ml	b ml	t _x sec	t _a sec	t _b sec	μg	
1:10	5	15	12	33	23	26	14,8	12,0	17,2	13,385	26,77
	4	12	10	34	26	28	19,8	16,8	23,8	11,26	28,15

$$c_1 = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

$$c_2 = 3,56 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{s_1} = 1,157 \cdot 10^{-7} \quad P_{s_{\text{mediu}}} = (1,21 \pm 0,055) \cdot 10^{-7}$$

$$P_{s_2} = 1,267 \cdot 10^{-7}$$

Pentru ceilalți seleniți s-au obținut rezultatele trecute în tabelul 4.

Tabel 4

Rezultate obținute pentru produsul de solubilitate al celorlalți seleniți

c	Ps	Ps[Me ²⁺][SeO ₃ ²⁻]	Temp. °C
<i>Selenitul de zinc</i>			
1,67 · 10 ⁻⁴	2,79 · 10 ⁻⁸	(2,77 ± 0,02) · 10 ⁻⁸	19
1,66 · 10 ⁻⁴	2,75 · 10 ⁻⁸		
<i>Selenitul de cadmiu</i>			
6,00 · 10 ⁻⁶	3,60 · 10 ⁻⁹	(3,57 ± 0,03) · 10 ⁻⁹	22
5,95 · 10 ⁻⁶	3,54 · 10 ⁻⁹		
<i>Selenitul de calciu</i>			
1,45 · 10 ⁻⁹	2,10 · 10 ⁻⁶	(1,91 ± 0,2) · 10 ⁻⁶	19
1,31 · 10 ⁻⁹	1,70 · 10 ⁻⁶		
<i>Selenitul de stronțiu</i>			
2,89 · 10 ⁻⁹	8,34 · 10 ⁻⁶	(8,19 ± 0,14) · 10 ⁻⁶	19
2,84 · 10 ⁻⁹	8,05 · 10 ⁻⁶		
<i>Selenitul de mangan</i>			
3,45 · 10 ⁻⁴	1,19 · 10 ⁻⁷	(1,165 ± 0,025) · 10 ⁻⁷	20
3,37 · 10 ⁻⁴	1,14 · 10 ⁻⁷		
<i>Selenitul de plumb</i>			
1,74 · 10 ⁻⁶	2,02 · 10 ⁻¹²	(3,27 ± 0,25) · 10 ⁻¹²	20
1,88 · 10 ⁻⁶	3,52 · 10 ⁻¹²		

Din determinările făcute se vede că erorile medii obținute la determinarea cronometrică a produsului de solubilitate al seleniților sînt foarte mici față de alte metode. Determinînd produsul de solubilitate al seleniților s-a făcut totodată și o verificare a metodei cronometrice de dozare a seleniului descrisă anterior.

(Intrat în redacție la 10 iulie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Hirano, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **41**, 266 B(1938).
2. R. A. Gortner jr. și H. B. Lewis, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **11**, 198 (1939).
3. K. L. Cheng, Anal. Chem., **28**, 1738 (1965).
4. J. Meyer și W. von Garn, Z. analyt., Chem., **53**, 29 (1913).
5. A. S. Shakhov, Zavodskaya Lab., **11**, 893 (1945).
6. N. Borissow și J. Fogel, Zavodskaya Lab., **8**, 461 (1939).
7. E. Schroll și W. Rockenbauer, Spectrochim., Acta (Supl.), 338 (1957).
8. S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 153 (1939).
9. H. K. Alber și J. Harand, J. Franklin Inst., **228**, 243 (1939).
10. F. Hecht și L. John, Z. anorg. Chem., **251**, 14 (1943).
11. N. Calu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj. Nr. 1-2, 193 (1955).
12. A. G. Worthing și J. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, Edit. Tehnică, București, 1959, p. 24.
13. V. S. Ciuhlanțev și S. I. Tomașevski, Zhur. analit. Khim., **12**, 296 (1957).
14. R. Ripan și Gh. Vericeanu, în acest număr nota precedentă.

ХРОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА

(Резюме)

На основе реакции между селенистым ионом и ионом йода в солянокислой среде и в присутствии крахмала устанавливается метод определения селенистого иона путём измерения времени реакции.

Метод применим к количествам селена, колеблющимся между 3 и 13 мкг.

Используя вышеупомянутый метод, авторы определяют растворимости селенидов кобальта, цинка, кадмия, кальция, стронция, марганца, свинца. Ошибки незначительны.

LA MICROMÉTHODE CHRONOMÉTRIQUE POUR LE DOSAGE DU SÉLÉNIUM

(Résumé)

Sur la base de la réaction de l'ion sélénieux avec l'ion d'iode dans un milieu d'acide chlorhydrique et en présence d'amidon, on institue une méthode de dosage de l'ion sélénieux moyennant la mesure du temps de réaction.

Cette méthode est applicable pour des quantités de sélénium variant entre 3 et 13 µg.

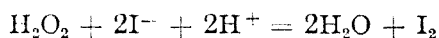
En utilisant cette méthode on détermine les produits de solubilité des sélénites de cobalt, zinc, cadmium, calcium, strontium, manganèse, plomb. Les erreurs obtenues sont très petites.

DOZAREA IODOMETRICĂ A APEI OXIGENATE ÎN PREZENȚA FIERULUI(III)

de

COSTA STANISAV

Dozarea iodometrică a apei oxigenate se bazează pe reacția de oxido-reducere :



Iodul rezultat din reacție se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosind amidon ca indicator (calculat la $\text{pH} = 0$) [1].

Această dozare nu poate avea loc în prezența fierului(III) deoarece și acesta oxidează iodul din ioduri la I_2 . Eliminăm acest dezavantaj blocând fierul(III) cu polifosfat de sodiu — sarea lui Graham — când se obține un compus stabil la pH-ul acid la care se desfășoară reacția dintre H_2O_2 și KI. Metoda prezintă avantajul că se poate sesiza ușor punctul de echivalență, deoarece polifosfatul de fier(III) este solubil în exces de polifosfat de sodiu, și incolor. Un alt avantaj constă în faptul că polifosfatul de sodiu (precum și cel de fier(III)) nu reacționează cu H_2O_2 , I_2 , KI sau amidon, chiar dacă este în exces mare.

Metoda de lucru. Soluția de analizat care conține apă oxigenată și fier(III) se tratează cu 10 ml H_2SO_4 4n, se diluează la 100 ml, și se adaugă polifosfat de sodiu soluție apoasă molară. De cele mai multe ori la începutul adăugării polifosfatului de sodiu apare un precipitat care se dizolvă în exces de reactiv. După ce s-a dizolvat precipitatul, se mai adaugă aceeași cantitate de polifosfat de sodiu în exces. Apariția precipitatului este în funcție de cantitatea de fier și de aciditatea soluției. Dacă nu apare precipitat, se adaugă $(\text{NaPO}_3)_x$ pînă se decolorează soluția, și încă aceeași cantitate în exces. Cantitățile de $(\text{NaPO}_3)_x$ adăugate se văd din tabelul 1. În continuare se adaugă 1 g KI (dizolvat în 10 ml H_2O) și 3 picături dintr-o soluție *m* de molidat de amoniu, catalizator pentru reacția dintre apă oxigenată și KI [1]. După 1–3 minute de ședere iodul rezultat se titrează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în modul cunoscut.

Cantitatea de apă oxigenată din proba analizată va fi :

$$\text{gH}_2\text{O}_2 = \frac{n \cdot T \cdot 17,007}{158,126}$$

unde *n* = numărul mililitrilor de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosiți la titrare,

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

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1.

Rezultatele practice obținute la dozarea-iodometrică a apei oxigenate în prezență de fier(III)

Nr. crt.	H ₂ O ₂ luat mg	Fe luat mg	H ₂ O ₂ găsit mg	Eroare %	(NaPO ₃) _x M ml
1	2,772	209,05	2,783	+0,40	25
2	2,772	209,05	2,772	—	25
3	13,651	104,52	13,597	-0,46	15
4	13,651	104,52	13,651	—	10
5	26,769	41,81	26,769	—	5
6	26,769	41,81	26,822	+0,19	5
7	67,082	20,90	66,976	-0,15	5
8	67,082	20,90	67,082	—	5
9	133,52	4,181	133,63	+0,082	2
10	133,52	4,181	133,52	—	3

Din datele practice obținute se vede că metoda este exactă, erorile fiind cuprinse între $\pm 0,5\%$.

Prin prezenta lucrare s-a mai lărgit domeniul de utilizare a polifosfatului de sodiu ca agent sechestrant în volumetria prin reacții de oxido — reducere-iodometria [2, 3].

(Intrat în redacție la 30 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetria* Ed. IV. Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 409.
2. R. Ripan și C. Stanisav, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, **9**(2), 77(1964).
3. R. Ripan și C. Stanisav, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, **12**(1), 7 (1967).

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА(III)

(Резюме)

Известно, что как перекись водорода, так и железо(III) окисляют йод из йодидов до элементарного йода. Если прибавить к раствору избыток полифосфата натрия — соль Грэма — то железо (III) блокируется путём образования полифосфата железа (III), который является бесцветным, растворимым и устойчивым при кислотном pH, при котором происходит реакция между перекисью водорода и I⁻. Железо (III), будучи заблокировано, не реагирует больше с I⁻.

Метод точной и ошибки колеблются между $\pm 0,5\%$.

DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'EAU OXYGÉNÉE EN PRÉSENCE DE Fe(III)

(R é s u m é)

On sait que tant l'eau oxygénée que le Fe(III) oxydent l'iode des iodures quand il s'agit de l'iode élémentaire. En ajoutant à la solution un excès de polyphosphate de sodium — sel de Graham — le Fe(III) sera bloqué du fait qu'il se produit un polyphosphate de Fe(III) incolore, soluble et stable au pH acide, auquel se déploie la réaction entre l'eau oxygénée et l'I⁻. Le Fe(III) étant bloqué, il ne réagit plus avec l'I⁻.

Cette nouvelle méthode est exacte, les erreurs variant entre $\pm 0,5$ pour cent.

RECENZII

Les complexes en chimie analytique (Complecși în chimia analitică) de A. Ringbom, Dunod Éditeur, Paris, traducere din limba suedeză, 1966, 369 pagini.

Cerințele pentru chimiștii analiști cresc mereu în etapa de dezvoltare vertiginoasă a industriei chimice. Este necesar să se elaboreze metode noi de analiză cât mai rapide, cât mai precise și selective. Cu aceasta sarcina chimiștilor devine mai complicată: cum să compare metodele existente în literatură, cum să determine precizia relativă fără calcule complicate, cum să aleagă în fiecare caz aparte condițiile experimentale cele mai favorabile, cum să țină cont de reacțiile parazite, care se ivesc inevitabil la analiza sistemelor mai complicate. Mulți analiști nu aplică calculele de echilibre la probleme analitice considerându-le foarte complicate și de multe ori neconcordante cu rezultatele experimentale, mai ales din cauza reacțiilor parazite.

În cartea lui A. Ringbom se prezintă teoriile echilibrelor chimice într-un stil foarte clar, rezumativ pentru ajutorarea chimiștilor în calcularea preciziei unei metode analitice în condiții experimentale foarte variate. După o scurtă privire asupra problemelor referitoare la formarea și stabilitatea combinațiilor complexe („Capacitatea ionilor metalici de a forma complecși, proprietățile generatorilor de complecși”), se tratează echilibrele în soluțiile combinațiilor coordinative. Pentru a ține cont de reacțiile parazite provocate de substanțele străine, insoțitoare, care influențează desfășurarea reacției principale la o anumită metodă de dozare, se introduc termenii „constantă condițională”, res-

pectiv „constantă aparentă” de reacție, care sînt valabili atît pentru reacții ionice, cît și pentru reacții de schimb de ligand. Studiind numeroasele posibilități de aplicare practică, A. Ringbom arată că este posibilă urmărirea cantitativă a reacțiilor de mascare a unui proces chimic, prevederea posibilității de determinare complexometrică a unui metal sau a unui amestec de ioni metalici, precum și determinarea limitelor și a preciziei unor metode complexometrice. Metodele volumetrice acido-bazice sînt tratate pe baza formării unor complecși ai hidrogenului. Metodele analitice bazate pe formarea complecșilor la extracție, la schimb ionic, în fotometrie, în electrochimie se tratează cu ajutorul constantelor condiționale. Rezultatele confirmă justetea introducerii acestor termeni noi. Autorul demonstrează foarte clar, că se pot face calcule de echilibre într-alevăr ușor la rezolvarea problemelor analitice foarte diverse. Toate capitolele sînt însoțite de exemple clare luate din literatură, care ușurează considerabil alegerea unor metode rapide și precise de analiză. Diagramele, tabelele numerice permit să se țină cont de perturbațiile reacțiilor parazite folosindu-se și anumiți coeficienți de corecție. Un appendix foarte vast, alcătuit după datele cele mai recente din literatură pune la dispoziție constantele de stabilitate ale complecșilor mai des utilizați în analiză (complecși metalici cu amine organice, cu amoniac, cu acizi carboxilici, cu acizi aminocarboxilici, etc.) și servește ca îndreptar pentru chimiști la rezolvarea problemelor proprii analitice.

CSABA VÁRHELYI

În cel de al XIII-lea an de apariție (1968) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:

matematică—fizică (2 fascicule);
chimie (2 fascicule);
geologie—geografie (2 fascicule);
biologie (2 fascicule);
filozofie;
științe economice;
psihologie—pedagogie;
științe juridice;
istorie (2 fascicule);
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На XIII году издания (1968) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями:

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

Dans leur XIII-me année de publication (1968) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

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

43870