

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

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)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

Redacția: Str. M. Kogălniceanu 1, CLUJ • Telefon 1 34 50

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

- M. IONESCU, C. MAKKAJ,** Formarea și comportarea oxazolidonelor—(4) (VI). Comportarea polarografică a oxazolidonelor—(4) 2,5-disubstituite • Образование и поведение оксазолидонов—(4) (VI). Полярографическое поведение 2,5-двухзамещённых оксазолидонов—(4) • Formation and Properties of Oxazolidones—(4) (VI). Polarographic Properties of 2,5-Disubstituted Oxazolidones—(4) 5
- GH. MARCU, M. TOMUȘ,** Studiul comportării soluțiilor de wolfram de sodiu sub acțiunea acidului nitrilotriacetic prin radiocromatografie și electroradiocromatografie • Исследование поведения растворов вольфрамата натрия под действием нитрилотриуксусной кислоты путём радиохроматографии и электрорадиохроматографии • The Study of the Behaviour of the Sodium Tungstate Solutions under the Action of Nitrilotriacetic Acid by Radiochromatography and Electroradiochromatography 11
- GH. MARCU, M. TOMUȘ, M. ȘOLEA,** Studiul formării combinațiilor complexe de Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sr^{2+} și UO_2^{2+} în mediu de acid nitrilotriacetic prin electroforeză pe hîrtie • Исследование образования комплексных соединений Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sr^{2+} и UO_2^{2+} в среде нитрилотриуксусной кислоты путём электрофореза на бумаге • The Study of Formation of the Complex Combinations of Ce^{3+} , Eu^{2+} , Sr^{2+} and UO_2^{2+} in Nitrilotriacetic Acid Medium by Paper Electrophoresis 15
- I. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, L. BANICI,** Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (VIII). Synthesis of some $[Co(en)_2 benzylamine Cl]^{2+}$ -salts and the hydrolysis kinetics of this complex ion • Кинетика și mecanismul reacțiilor de substituție a complexilor (VIII). Sinteza unor săruri de $[Co(en)_2 benzilamină Cl]^{2+}$ și cinetica de hidroliză a acestui ion complex • Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (VIII). Синтез некоторых солей $[Co(en)_2 бензиламин Cl]^{2+}$ и кинетика гидролиза этого комплексного иона 21
- I. AL. CRIȘAN, D. C. PRICOP,** Determinarea wolframului(VI) prin retitrarea excesului de $FeCl_3$ cu complexon III în prezență de acid sulfosalicilic • Определение вольфрама(VI) перетитрованием избытка $FeCl_3$ комплексом III в присутствии сульфосалициловой кислоты • Détermination du wolfram(VI) par retitrage de l'exces de $FeCl_3$ au complexon III en présence d'acide sulfosalicylique 27
- I. AL. CRIȘAN, E. GÖRBE,** Determinarea galiului(III) prin retitrarea excesului de complexon III cu $FeCl_3$ în prezență de acid sulfosalicilic • Определение галлия(III) перетитрованием избытка комплексона III $FeCl_3$ в присутствии сульфосалициловой кислоты • Détermination du gallium(III) par retitrage de l'exces de complexon (III) au $FeCl_3$ en présence d'acide sulfosalicylique 29

- E. VARGHA, Noi derivați peptidici (VI). Di- și tripeptidonitrili N-protejați • Новые пептидные производные (VI). N-защищенные ди- и трипептидонитрилы • New Peptide Derivatives (VI). N-Protected Di- and Tripeptidonitriles 31
- Acad. R. RIPAN, GH. VERICEANU, Dozarea gravimetrică a cadmiului ca selenit • Гравиметрическое определение кадмия в виде селенита • Dosage gravimétrique du cadmium comme sélénite 37
- CS. VÁRHELYI, I. GĂNESCU, D. OPRESCU, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom (III)-iones (IX). Neue rhodanilatähnliche Verbindungen mit para-Phenetidin • Contribuții la chimia ionului hexatiocianato-cromic (IX). Noi analogi ai rodanilatului obținuți cu para-fenetidină • К химии гексатиоцианатохромового иона (IX). Новые аналоги роданилата, полученные с парафенетидином 41
- M. TOMUȘ, M. TOTAN, Separarea lantanului de uraniu prin metoda electroforezei pe hirtie • Отделение лантана от урана методом электрофореза на бумаге • Separation of Lanthanum from Uranium using the Paper Electrophoresis 49
- C. ANGHEL, I. ZSAKÓ, M. KNEJEV, Sur l'isomérisie syn-anti de la 5-chloro-2,4'-diaminobenzophénone-oxime • Despre izomeria sin-anti a 5-clor-2,4'-diaminobenzofenonoximei • О син-анти изомерии 5-хлор-2,4'-diamинобензофеноноксима 53
- I. MUREȘAN, L. ZADOR, Despre cauzele stabilității latexurilor sintetice • О причинах устойчивости синтетических латексов • Sur les causes de la stabilité des latex synthétiques 59
- I. MUREȘAN, L. ZADOR, M. VLASA, Stabilitatea față de electroliți a latexurilor butadien α -metilstirenice • Устойчивость к электролитам бутадиен- α -метилстироловых латексов • La stabilité devant des électrolytes des latex butadiène α -méthylstyréniques 67
- E. SCHÖNBERGER, C. LITEANU, Metoda conductometrică pentru determinarea carbonaților din hidroxizi • Кондуктометрический метод определения карбонатов из гидроокисей • Méthode conductométrique pour la détermination des carbonates des hydroxydes 75
- Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, L. SZOTYORI, Über die α -Dioximin-Komplexe der Übergangsmetalle (XXV). Kobalt(III)-Cyclopentandion-Dioximin-Komplexe mit Toluidinen • Despre dioximații metalelor tranziționale (XXV). Ciclopentandion-dioximați cobaltici cu toluidine • О α -диоксиматах переходных металлов (XXV). Кобальтовые циклопентандиондиоксиматы с толuidинами 79
- L. ONICIU, E. SCHMIDT, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XXVI). Détermination potentiométrique des constantes de formation des complexes aluminomandéliques • Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXVI). Determinarea potențiometrică a constantelor de formare a complexilor aluminomandelic • Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXVI) Потенциометрическое определение констант образования алюминоминдальнокислых комплексов 85
- GH. MARCU, V. SĂCELEAN, Studiul separării cromatografice a UO_2^{2+} de unii produși de fisiune pe rășină Vionit CS-2 • Исследование хроматографического отделения UO_2^{2+} от некоторых продуктов деления на смоле VIONIT CS-2 • The Study of Chromatographic Separation of UO_2^{2+} from some Fission Products on the Resin Vionit CS-2 89
- C. STANISAV, R. MARIAN, Sinteza și proprietățile polifosfatului de trietilendiamin crom (III) • Синтез и свойства полифосфата триэтилендиамин-хрома (III) • Synthèse et propriétés du polyphosphate de triéthylènediamine chrome (III) 93
- I. GANEA, R. ȚĂRANU, D. POSTĂSCU, Ciclizări de derivați N,N'-substituiți ai o-fenilendiaminei • Циклизации N, N'-замещённых производных о-фенилендиамина • Cyclizations of N,N'-Substituted Derivatives of o-Phenylene-Diamine 99
- V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, Derivați ai furanului (VIII). Sulfonamide cu nucleu furanic • Производные фурана (VIII). Сульфонамиды с фурановым ядром • Derivatives of Furan (VIII). Sulphonamides with Furan Ring 107
- S. MAGER, M. IONESCU, Dosage de l'isomère β de l'hexachlorocyclohexane dans le mélange brut d'hexachlorocyclohexane résulté de la chloruration du benzène • Dozarea izomerului β al hexaclorociclohexanului din amestecul brut de hexaclorociclohexan rezultat la clorurarea benzenului • Определение β изомера гексахлорциклогексана из сырой смеси гексахлорциклогексана, полученного при хлорировании бензола 107
- E. STOICOVICI, E. FELSZEGHY, L. LITERAT, P. KRÖBL, E. VERMEȘAN, L. NAGY, Contribuții la studiul argilelor din Republica Socialistă România (IX). Argila de la Sindominic-Ciuc • К исследованию коллоидных глин Социалистической Республики Румынии (IX). Глина местности Сындоминик-Чук • Contribution à l'étude des argiles colloïdales de Roumanie (IX). L'argile de Sindominic-Ciuc 111

- Acad. R. RIPAN, GR. TĂUTU, Determinarea acidului ascorbic cu ajutorul sărurilor cuprice (III). Utilizarea sistemului redox $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-(\text{SCN})$ pentru indicarea sfârșitului titrării ● Определение аскорбиновой кислоты при помощи солей двухвалентной меди (III). Использование редоксной системы $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-(\text{SCN})$ для указания конца титрования ● Détermination de l'acide ascorbique à l'aide de sels cupriques (III). Utilisation du système redox $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-(\text{SCN})$ pour l'indication de la fin du titrage 119
- E. SCHÖNBERGER, S. BAHMÜLLER, Metoda coulometrică pentru determinarea carbonaților din soda caustică — Notă de laborator ● Кулометрический метод определения карбонатов из гидроокиси натрия. Лабораторная заметка ● Coulometric Method for the Determination of the Carbonates in Caustic Soda — Laboratory Note 121
- F. SCRIDON, I. AL. CRIȘAN, Determinarea indiului (III) cu complexon III în prezență de hematoxilină, galeină sau eriocrom roșu B ● Определение индия (III) комплексом III в присутствии гематоксилина, галенина или красного эриохрома B ● Détermination de l'indium (III) par du complexon (III) en présence d'hématoxyline, de galleïne ou d'éryochrome rouge B 125
- M. SOMAY, Contribuții la chimia politionaților (V). Politionații de tipul hexamin-cobaltic ● К химии политионатов (V). Политионаты гексамин-кобальтового типа ● Contributions to the Chemistry of Polythionates (V). Polythionates of Hexamine Cobalt Type 129
- C. LITĂNĂ, S. GOCAN, Papierthermochromatographie (XII). Überprüfung der Normalität der Verteilung im Falle der isothermen und im Falle der im Temperaturgradienten ausgeführten chromatographischen Messungen ● Termocromatografia pe hirtie (XII). Verificarea normalității distribuției în cazul cromatografiei izoterme și în cazul cromatografiei cu gradient de temperatură ● Термохроматография на бумаге (XII). Проверка нормальности распределения в случае изотермной хроматографии и в случае хроматографии с температурным градиентом. 135

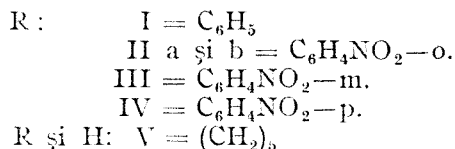
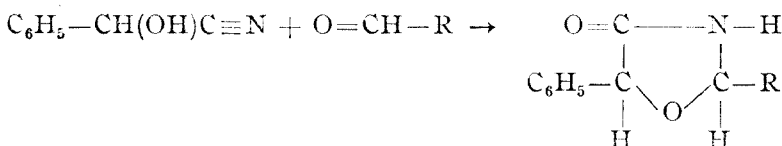
FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR-(4) (VI)*

Comportarea polarografică a oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite

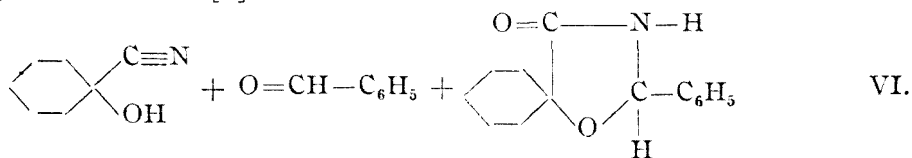
de

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

În lucrări anterioare am prezentat obținerea de oxazolidone-(4) 2,5-disubstituite prin condensarea benzaldehidei, nitrobenzaldehydelor și ciclohexanonei cu nitrilul mandelic [2]:



iar spirooxazolidona (VI) se formează prin interacțiunea dintre cianhidrina ciclohexanonei și benzaldehidă [3]:



Menționăm, că oxazolidona II apare sub două forme izomere, IIa, cu p.t. 169,5°C, iar IIb, cu p.t. 145°C.

Aceste oxazolidone-(4) 2,5-disubstituite au funcțiuni active la reducere, deoarece II—IV posedă o funcțiune NO₂ pe nucleul fenilic legat la carbonul 2 al ciclului oxazolidonic, iar toate conțin funcțiunea carbonilică în poziția 4 a heterociclului.

Fiind cunoscut, că în general izomerii au potențiale de semiundă diferite, am considerat utilă urmărirea comportării lor la reducerea polarografică, mai ales în

* Nota V: vezi sub [1].

vederea diferențierii celor doi izomeri ai 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidonei (IIa și IIb).

Studiind reducerea polarografică a funcțiunii NO_2 , Suzuki [4] afirmă că nitrobenzenul în mediu neutru sau bazic se reduce la fenilhidroxilamină prin schimbare de 4 electroni.

Holleck și Exner [5] au găsit că la reducerea polarografică a substanțelor aromatice dinitrosubstituite în soluție alcoolică, atât în mediu bazic cât și în mediu acid, rezultă de asemenea final hidroxilamiderivații corespunzători.

Urmărindu-se reducerea polarografică a o-, m- și p-nitrobenzaldehydelor, s-a observat [6,7] că la m- și p-nitrobenzaldehydă în mediu acid puternic apare o undă cu două trepte. La prima treaptă se reduce funcțiunea NO_2 la NHOH prin participare de 4 electroni, iar a doua treaptă corespunde reducerii de la NHOH la NH_2 , care coincide cu prima treaptă de reducere a carbonilului. În mediu acid, treapta a doua, corespunzătoare reducerii grupei carbonilice, este mascată de unda degajării hidrogenului. La creșterea p_{H} -ului, dar încă în domeniul $p_{\text{H}} < 6,1$, grupa NHOH nu se mai reduce, și treapta a doua se datorește reducerii grupei carbonilice.

La o-nitrobenzaldehydă aceste două trepte corespunzătoare reducerii funcțiunii NO_2 și $\text{C}=\text{O}$ apar numai la $p_{\text{H}} > 9$, forma finală a reducerii grupei NO_2 fiind NHOH .

În mod asemănător se reduce și p-nitroacetofenona.

Unda polarografică a funcțiunii carbonilice este ireversibilă și are loc cu schimbare de 2 electroni, prin formarea funcțiunii carbinolice [8].

Partea experimentală. Comportarea polarografică a oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite (I-VI) am urmărit-o în soluție etanolică, înregistrând polarogramele catodice în concentrație de 10^{-3} M, la temperatură de 30°C . Înregistrarea polarogramelor a fost executată cu ajutorul unui polarograf Orion tip 7-77-4/b cu înregistrare automată la sensibilitate $4 \cdot 10^{-7}$ A. Drept catod a fost întrebuințat un electrod picător de mercur cu $h_{\text{Hg}} = 160$ cm și 34 picături/minut. Ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel saturat, toate potențialele fiind raportate față de acest electrod.**

Cunoscând faptul că funcțiunea $\text{C} = \text{O}$ se reduce numai într-un domeniu de potențial foarte negativ (în general $E_{1/2} > -1,8$) [9, 10], ca soluție de bază a fost folosită o soluție de clorură de tetrametilamoniu 0,1 M, în care se poate atinge domeniul de potențial, adăugind la 5 ml soluție de ceretat 1 ml din aceasta soluție.

Discutarea rezultatelor. Valorile potențialelor de semiundă. Din polarogramele catodice înregistrate se poate constata că reducerea oxazolidonelor IIa, IIb, III și IV are loc în două trepte după cum rezultă din fig. 1.

Prima treaptă corespunde la reducerea funcțiunii NO_2 , obținându-se potențiale de semiundă la substanțele IIa = $-0,98$ V, IIb = $-0,906$ V, III = $-0,908$ V și IV = $-0,98$ V, când are loc o schimbare de 4 electroni, adică forma finală este grupa NHOH .

Treapta a doua apare la un domeniu de potențial mai negativ, ($E_{1/2} = -2,20$ V pentru cele patru substanțe) și corespunde schimbării de 2 electroni de către funcțiunea carbonilică prin transformarea acesteia în funcțiune carbinolică. Faptul că treapta a doua corespunde exclusiv reducerii funcțiunii carbonilice cu $E_{1/2} = -2,20$ V, a fost dovedit prin reducerea în condiții identice a oxazolidonelor I, V și VI, care nu conțin funcțiune NO_2 în molecula lor, și dau o singură treaptă la potențiale de semiundă apropiate (substanța I la $-2,18$ V, iar V și VI la $-2,12$ V). Polarogramele catodice ale acestor substanțe sînt redată în fig. 2.

** Autorii mulțumesc Dr. A. Ducea pentru ajutorul dat în efectuarea acestui studiu.

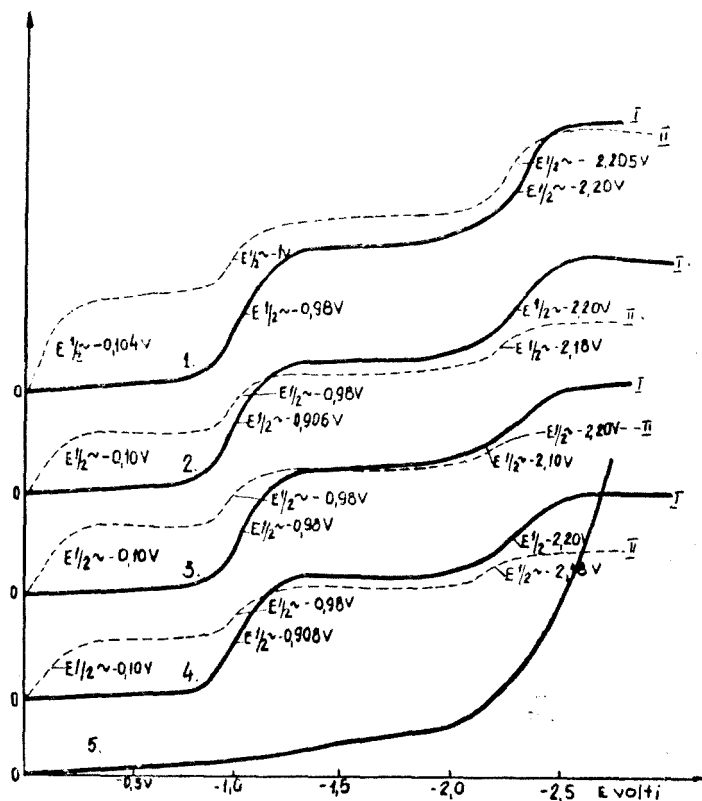


Fig. 1. Polarogramele catodice oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite $10^{-3}M$, respectiv soluției de bază.

- Curba 1. 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona cu p.t. 169,5° (IIa),
 Curba 2. 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidona cu p.t. 145° (IIb),
 Curba 3. 2-(p-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (IV),
 Curba 4. 2-(m-nitrofenil)-5-feniloxazolidona (III),
 Curba 5. soluția de bază [N(CH₃)₄Cl] 2,10⁻²M.

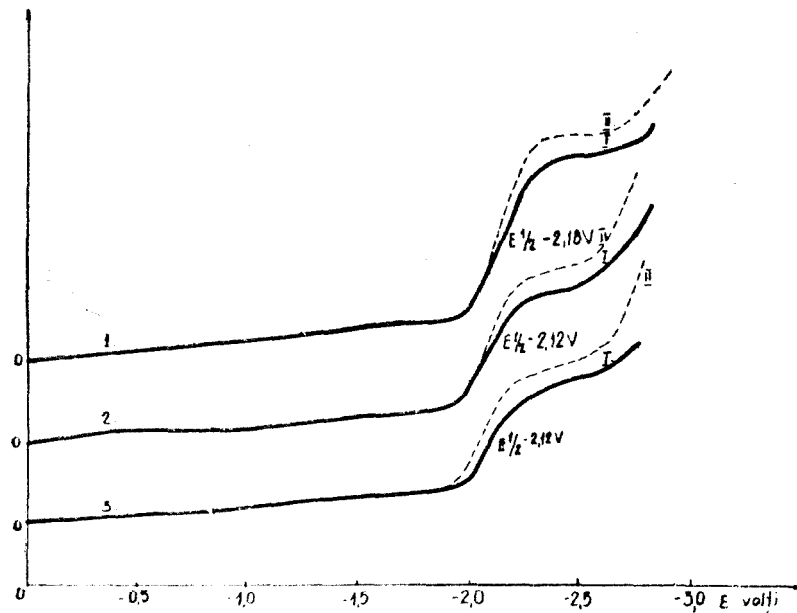


Fig. 2. Polarogramele catodice oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite $10^{-3}M$.

- Curba 1. 2,5-difeniloxazolidona (I),
 Curba 2. 2-spirociclohexiliden-5-feniloxazolidona (V),
 Curba 3. 2-fenil-5-spirociclohexilidenoxazolidona (VI).

Rezultatele obținute la reducerea celor șapte oxazolidone sînt consemnate în tabelul 1.

Tabel 1

Valorile potențialelor de semiundă ale oxazolidonelor-(4) studiate

Oxazolidonele studiate		Numărul		Valorile potențialelor de semiundă $\left(E_{\frac{1}{2}}\right) V$	
Denumirea	Notarea	fig.	curbei	pt. funcțiunea NO_2	pt. funcțiunea $C=O$
2-(o.nitrofenil)-5-fenil- p.t. 169,5°	IIa	1	1	-0,98	-2,20
2-(o.nitrofenil)-5-fenil- p.t. 145°	IIb	1	2	-0,906	-2,20
2-(p.nitrofenil)-5-fenil-	IV	1	3	-0,98	-2,20
2-(m.nitrofenil)-5-fenil-	III	1	4	-0,908	-2,20
2,5-difenil-	I	2	1	—	-2,18
2-spirociclohexiliden-5-fenil-	V	2	2	—	-2,12
2-fenil-5-spirociclohexiliden-	VI	2	3	—	-2,12

Prin compararea rezultatelor obținute la cei doi izomeri ai 2-(o-nitrofenil)-5-feniloxazolidonei-(4) (IIa și IIb) se observă că între cele două potențiale de semiundă corespunzătoare reducerii funcțiunii NO_2 este o diferență de 74 mV, ceea ce se explică prin faptul că la izomerul IIb apare o legătură de hidrogen intramoleculară (între NO_2 și NH din heterociclu), din cauza așezării în poziția cis- a o-nitrofenilului față de hidrogenul legat la azotul din heterociclu. S-a dovedit că apariția legăturii de hidrogen în soluție alcoolică și alcoolică-apoasă favorizează reducerea funcțiunii intro- [11, 12, 13]. Formarea unei astfel de punți de hidrogen la izomerul IIa nu este posibilă, deoarece cele două grupe sînt așezate în poziție trans. Totodată menționăm că izomerul IIa permite obținerea cu ușurință a unui N-acetil-derivat [2], ceea ce nu este cazul la izomerul IIb din cauza chelatizării.

Faptul că valoarea $E_{1/2}$ obținută la reducerea funcțiunii NO_2 în cazul izomerului IIa coincide cu aceea obținută la substanța IV, iar a izomerului IIb cu cea a substanței III, este un indiciu că structura spațială a izomerului IIa este mult asemănătoare cu aceea a produsului IV, iar structura izomerului IIb se aseamănă cu produsul III, ceea ce se confirmă la construirea modelelor acestor molecule cu ajutorul calotelor Courtauld.

Influența alcalinizării. Studiind efectul alcalinizării, am adăugat cca 0,1 ml din hidroxid de tetraetilamoniu 0,2 M, constatînd următoarele:

— În cazul curbelor din fig. 1 valorile curentului limită nu se modifică pentru cele două trepte, dar apare încă o treaptă ca treapta întii cu potențial de semiundă -0,10 V. Valorile potențialelor de semiundă pentru treapta a doua sînt -0,98 V, iar pentru treapta a treia cca. -2,10 V. În acest caz treapta întii se datorește reducerii funcțiunii nitro- la nitrozo iar în treapta a doua are loc reducerea acesteia la NHOH. În treapta a treia are loc reducerea funcțiunii carbonilice.

— Executînd alcalinizarea în condiții identice din curbele fig. 2, se poate observa o mică creștere în valorile curentului de limită, cum este reprezentat în fig. 2, prin curbele punctate.

Problema influenței alcalinizării urmează a fi studiată mai detaliat.

(Intrat în redacție la 25 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **13** [1], (1968). (sub tipar).
2. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **8** [1], 283 (1963).
3. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **11** [1], 115 (1966).
4. M. Suzuki, J. Electrochem. Soc. Japan, **22**, 112 (1954); Chem. Abstr. **48**, 13472 (1954).
5. L. Holleck și H. J. Exner, Sbornik mezinarod polarograf sjezdu, Prague, 1st, Congr. I. **97** (1951); Chem. Abstr. **46**, 6913 (1952).
6. L. Holleck și M. Marsen, Z. Elektrochem., **57**, 944. (1953); Chem. Abstr. **48**, 6877 (1954).
7. R. A. Day și R. M. Powers, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3085 (1954).
8. H. W. Nürnberg, Angew. Chem., **72**, 433 (1960).
9. M. B. Nejman și Z. Markina, Zavodskaya Lab. **13**, 1177 (1947); Chem. Abstr. **43**, 4183 (1949).
10. M. Stackelberg și W. Stracke, Z. Elektrochem. **53**, 118 (1949); Chem. Zentr. **1950**, I. 1209.
11. Zahradnik și K. Bocek, Coll. Czech. Chem. Comm. **26**, 1733 (1961).
12. N. N. Batuiev, Uspekhi Khim. **10**, 416 (1941).
13. L. N. Vertiulina și N. J. Maliuncina, Zhur. obshch. Khim. **28**, 304 (1958).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ-(4) (VI)

Полярграфическое поведение 2,5-двухзамещённых оксазолидонов-(4)

(Резюме)

Изучено полярграфическое восстановление 2,5-двухзамещённых оксазолидонов-(4) IIa, IIb, III, IV, V и VI в спиртовом растворе в присутствии хлорида тетраметиламмония 0,1 н. Для IIa, IIb, III, и IV найдены два полуволновых потенциала. Первая ступень соответствует восстановлению функции NO₂ до NHOH путём изменения 4 электронов. Таким образом E_{1/2} для IIa = -0,98 в, IIb = -0,906 в, III = -0,908 в и IV = -0,98 в. Между двумя изомерами (II a и IIb) существует разность 74 мв при восстановлении функции NO₂, благодаря присутствию водородного мостика между NH и NO₂ у изомера IIb.

Вторая ступень этих четырёх оксазолидонов (при E_{1/2} = -2,20 в) принадлежит исключительно восстановлению карбонильной функции до карбинола путём изменения 2 электронов, что совпадает с единственной ступенью, полученной при восстановлении оксазолидонов-(4) I, V и VI, не содержащих фракции нитро в их молекуле.

Характерное поведение оксазолидонов-(4) при полярграфическом восстановлении способствует разьяснению пространственной структуры этих веществ.

FORMATION AND PROPERTIES OF OXAZOLIDONES-(4) (VI)

Polarographic Properties of 2,5-Disubstituted Oxazolidones-(4)

(Summary)

The authors study the polarographic reduction of 2,5 disubstituted oxazolidones-(4) IIa, IIb, III, IV, V and VI in alcoholic solution in the presence of 0.1 N tetramethylammonium chloride. Two waves are observed for IIa, IIb, III and IV. The first wave corresponds to the reduction of NO₂ to NHOH by exchange of 4 electrons. The E_{1/2} values for the reduction of the NO₂ group are IIa = -0.98 V, IIb = -0.906 V, III = -0.908 V and IV = -0.98 V. Between the E_{1/2} values of the isomers IIa and IIb there exists a difference of 74 mV, owing to the existence of a H bond between NH and NO₂ in the isomer IIb.

The second wave observed (at E_{1/2} = -2.20 V) belongs to the reduction of the carbonyl group to carbinole by exchange of 2 electrons. This wave coincides with the single wave obtained at the reduction of oxazolidones-(4) I, V and VI which do not contain nitro groups.

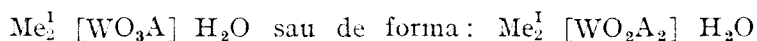
The characteristic properties of oxazolidones-(4) at polarographic reduction contribute to the elucidation of the spatial structure of these substances.

STUDIUL COMPORTĂRII SOLUȚIILOR DE WOLFRAMAT DE SODIU SUB ACȚIUNEA ACIDULUI NITRILOTRIACETIC PRIN RADIOCROMATOGRAFIE ȘI ELECTORADIOCROMATOGRAFIE

de

GHEORGHE MARCU și MINERVA TOMUȘ

Este cunoscut faptul că unii acizi organici formează cu wolframatul și molibdatul compuși complecși. Astfel sînt cunoscute studiile efectuate cu ajutorul acidului oxalic [1,2], citric [3], tartric, malic și succinic [4], salicilic [5], și galic [6], prin care s-a stabilit că cei mai mulți formează compuși care se stabilizează grație apariției unor complecși de forma:



unde: $\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4^+$, iar $\text{A} =$ adendul organic.

Un studiu sistematic în legătură cu acțiunea acizilor organici asupra wolframatului de sodiu s-a efectuat prin cromatografie și electroforeză pe hîrtie [7] folosind ca indicator wolfratul radioactiv. Acesta a condus la concluzia că acizii organici se comportă diferit în funcție de natura lor. Astfel unii au o acțiune complexantă iar alții o acțiune condensantă asupra wolframatului. Numai un număr restrîns de acizi organici au atît acțiune condensantă cît și acțiune de complexare.

În ceea ce privește acțiunea complexonilor asupra wolframaților și molibdaților, numărul lucrărilor din literatura de specialitate este foarte restrîns și se referă în special la molibdați. Astfel [8], Mo(VI) formează cu complexonul III compuși în raport de 2:1, iar prin spectre de rezonanță (PMR) s-a stabilit [9], că Mo(VI) formează cu complexonul I un compus în raport de 1:1.

În literatură nu sînt descrise lucrări sistematice privind acțiunea acidului nitrilo-triacetic (H_3X) asupra wolframatului. De aceea, în continuarea cercetărilor privind acțiunea acizilor organici asupra wolframaților s-a întreprins studiul de față pentru a elucida procesele ce au loc în soluție sub acțiunea acidului nitrilotriacetic.

Modul de lucru. Studiul radiocromatografic s-a efectuat urmărind comportarea la cromatografie pe hîrtie a compușilor corespunzători rapoartelor W (VI) : H_3X , 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 și 1 : 4. Irigarea s-a făcut cu soluție saturată de NaCl, folosindu-se metoda de cromatografie ascendentă, în care W (VI) s-a marcat cu izotopul radioactiv — 185. Repartizarea componentilor s-a urmărit radiochimic prin măsurarea activității benzilor cu ajutorul unui contor Geiger-Müller conectat la o instalație de numărare de tip Vakutronic.

În paralel s-a urmărit comportarea compusului pentru raportul 1:1 la $\text{pH} = 1 - 2$ realizat prin adaus de HCl.

Într-o altă serie de experiențe s-a urmărit migrarea compușilor corespunzători aceluiași rapoarte pe hîrtie Whatman nr. 1, în mediu de NaCl $\sim 0,1$ M, la o diferență de potențial de 650 V și 1,3 mA.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a întreprins un studiu sistematic de formare a compușilor cu W(VI) în mediu de acid nitrilotriacetic. În acest caz, W(VI) marcat cu W^{186} s-a depus pe hîrtia cromatografică îmbibată cu soluții de acid nitrilotriacetic. Experiențele s-au repetat în domeniul de $\text{pH} = 1,5 - 8,0$. Reglarea pH -lui s-a făcut cu NaOH, iar măsurarea fiecărei soluții s-a făcut cu ajutorul unui potențiomtru de tip MV-11 prevăzut cu ansamblu de electrode de sticlă și calomel. Forța ionică s-a menținut constantă. Pentru fiecare caz în parte s-au determinat mobilitățile electroforetice și s-a construit curba de dependență: mobilitate-pH.

Interpretarea rezultatelor. În urma studiului radiocromatografic se constată că pentru toate rapoartele, majoritatea wolframului marcat a migrat în apropierea frontului, migrarea fiind totală pentru raportul 1:1, iar rezultatele redată în fig. 1-2.

Această comportare reamintește acțiunea identică a acidului oxalic, citric și tartric care, datorită formării de complecși cu W(VI), migrează alături de front, chiar și la valori scăzute de pH , spre deosebire de cazul acizilor condensați care împiedică migrarea de la punctul de încărcare a poliwolframaților rezultați [11].

Deoarece comportarea wolframatului simplu este asemănătoare cu a complecșilor amintiiți, ambii migrînd alături de frontul solventului, pentru a stabili existența în soluție a compușilor complecși s-a urmărit comportarea lor la $\text{pH} = 1-2$.

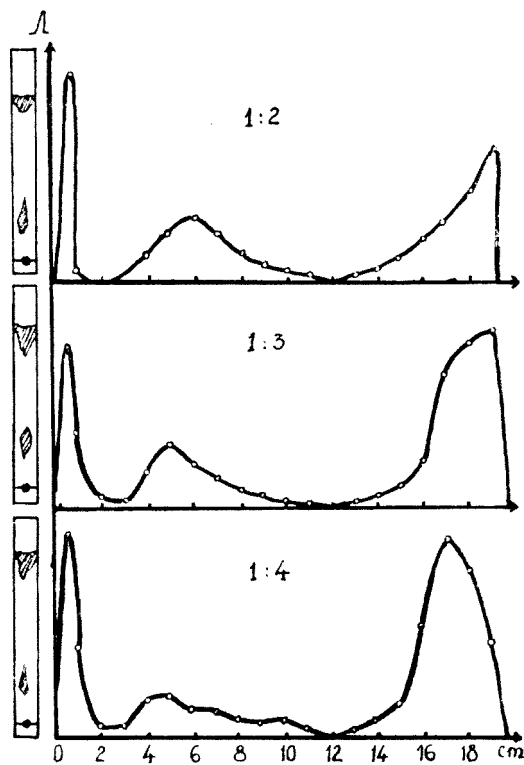


Fig. 1.

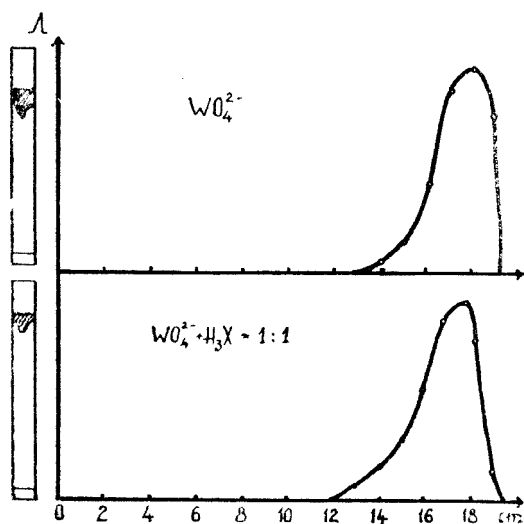


Fig. 2.

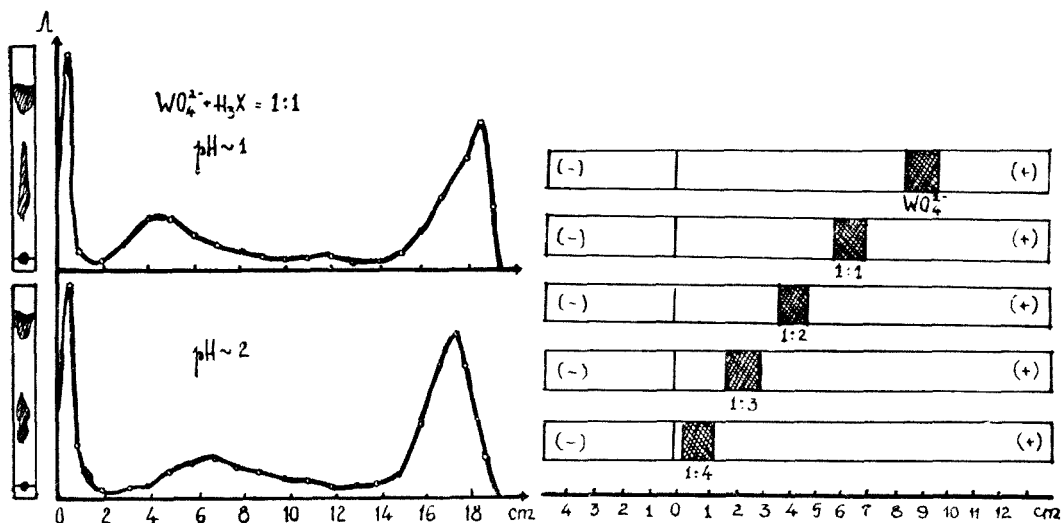


Fig. 3.

Fig. 4.

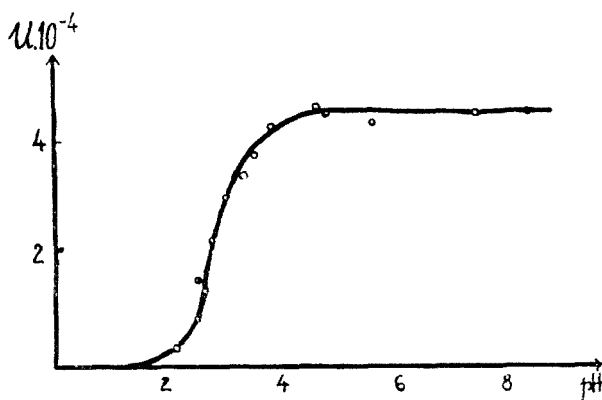


Fig. 5.

După cum rezultă din fig. 3, în ciuda pH -lui scăzut wolframul migrează cu frontul, dovadă a existenței în soluție de compuși complecși. În cazul acidulării wolframului de sodiu cu HCl la $pH = 1-2$, wolframul rămîne la punctul de încărcare datorită condensării lui [12].

Faptul că atât în cazul acidulării cît și în cazul neacidulării, s-a surprins pentru rapoarte mai mari de 1:1 și un compus intermediar ($R_f \sim 0,3$), atestă posibilitatea formării în soluție și a altor compuși complecși. Rămînerea la start a unei cantități de wolfram la valori scăzute de pH obținute prin acidulare cu H_3X sau HCl , dovedește că în anumite condiții acidul nitrilotriacetic poate îndeplini cele două funcții: de acid complexant și condensant, fenomen întîlnit și la alți acizi organici.

Comportarea la electroforeză pe hîrtie. Deplasarea diferită a wolframului radioactiv, în funcție de cantitatea de complexon adăugat (fig. 4), confirmă existența

în soluție a unor compuși diferiți. Aceste deplasări, mai ales în cazul rapoartelor 1:1 și 1:2 se deosebesc fundamental de cazul în care în sistem s-ar forma produși de condensare, care întotdeauna se situează în apropierea punctului de start. Direcția de migrare confirmă faptul că în toate cazurile ei au sarcină negativă.

În continuare, din reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice în funcție de pH (fig. 5), se obține o curbă în formă de „S” caracteristică formării de compuși complecși.

Concluzii. S-a studiat pentru prima dată în mod sistematic prin radiocromatografie și radioelectroforează pe hirtie, acțiunea acidului nitrilotriacetic asupra wolframului de sodiu. Rezultatele obținute indică existența în soluție de compuși complecși, cu sarcină negativă, cu comportare diferită de a produșilor de condensare a acidului wolframic.

(Intrat în redacție la 5 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Rosenheim, Z. anorg. Chem., **4**, 352 (1893).
2. Gh. Marcu, Anal. Univ. București, Ser. Științe Naturale, (Chimie), **11**, 9 (1965).
3. G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whitehead, J. Chem. Soc. **75**, 542 (1899).
4. M. J. Baille, D. H. Brown, J. Chem. Soc., **1961**, 3691.
5. R. Weinland, A. Babel, K. Gross, H. Mai, Z. anorg. Chem. **150**, 177 (1929).
6. R. Weinland, A. Babel, K. Gross, H. Mai, Z. anorg. Chem. **150**, 186 (1926).
7. R. Ripan, Gh. Marcu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **6** (2), 37 (1961).
8. R. Pecsok, D. T. Sawyer, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 549 (1959).
9. C. Sunney, R. Kula, D. Sawyer, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 377 (1964).
10. R. Ripan, Gh. Marcu, Studii și cercetări Chim. Fil. Cluj, **2**, 209, (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЁМ РАДИОХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОРАДИОХРОМАТОГРАФИИ

(Резюме)

Авторы систематически изучили действие нитрилтриуксусной кислоты на вольфрамат натрия путём хроматографии и электрофореза на бумаге, используя в качестве индикатора радиоактивный изотоп вольфрама —185.

Полученные результаты указывают на присутствие в растворе комплексных соединений с отрицательным зарядом, с поведением, различным от поведения продуктов конденсации вольфрамовой кислоты.

THE STUDY OF THE BEHAVIOUR OF THE SODIUM TUNGSTATE SOLUTIONS UNDER THE ACTION OF NITRILOTRIACETIC ACID BY RADIOCHROMATOGRAPHY AND ELECTRO-RADIOCHROMATOGRAPHY

(Summary)

The authors studied systematically the action of nitrilotriacetic acid upon sodium tungstate by chromatography and paper electrophoresis using the tungsten—185 radioactive isotope as indicator.

The results showed the existence in solution of complex compounds, with negative charge, having a different behaviour from the condensing products of the tungstic acid.

STUDIUL FORMĂRII COMBINAȚIILOR COMPLEXE
DE Ce^{2+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} și UO_2^{2+} ÎN MEDIU DE ACID NITRILOTRIACETIC
PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE

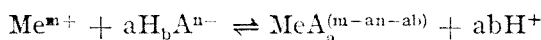
de

GHEORGHE MARCU, MINERVA TOMU ȘI MARIA ȘOLEA

Urmărind o separare cât mai bună a pământurilor rare de macrocantitățile de uraniu, prin electroforeză pe hîrtie, diferiți cercetători au folosit o gamă variată de electroliți de migrare organici și anorganici. Menționăm studiile întreprinse în mediu de acid lactic și tartric [1, 2], în acid citric [3], în acid hidroxizobutilic și EDTA [4], în acid acetic [5—7] și în polifosfat de sodiu [8].

Avînd în vedere folosirea cu succes a EDTA și NTA ca agent de complexare, ne-am propus realizarea unui studiu sistematic a compușilor pe care-i formează ionii Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} și UO_2^{2+} în mediu de NTA. În acest scop s-a ales metoda electroforezei pe hîrtie, combinată cu utilizarea radioizotopilor, care permite și calcularea constantelor de stabilitate a compușilor formați.

Principiul metodei. În urma acțiunii dintre acidul nitrilotriacetic și azotații respectivi, în condițiile experimentale se obțin compuși de forma $[MeA]^-$ și $[MeA]^0$, după ecuația generală:



constanta de echilibru fiind:

$$K' = \frac{[MeA_a^{(m-an-ab)}][H^+]^{ab}}{[Me^{m+}][H_bA^{n-}]^a}$$

Aplicînd relația lui R. C o n s d e n, A. H. G o r d o n și A. P. M a r t i n [9] la sistemul prezentat, se obține:

$$\lg \frac{u - u_{Me^{m+}}}{u_{[MeA_a^{(m-an-ab)}]} - u} = \lg K' + a \lg C + abpH$$

unde:

u = reprezintă suma mobilităților electroforetice a ionilor complexați și necomplexați,

$u_{Me^{m+}}$ = mobilitatea electroforetică a ionilor Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} și UO_2^{2+} ,

$u_{[MeA_a^{m-an-ab}]}$ = mobilitatea electroforetică a ionilor complecși,

$C = [H_bA]$

din care se poate calcula valoarea constantei de echilibru a reacției, mobilitățile electroforetice ale ionilor participanți la reacție fiind determinate experimental. În continuare aplicând relația :

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

și ținînd seama de valoarea constantei de disociere a acidului nitrilotriacetic, se poate calcula cu ușurință constanta de stabilitate a compuşilor studiați.

Partea experimentală. S-a lucrat cu o instalație de electroforeză după R. Conden, A. H. Gordon și A. P. Martin [9] termostată la 20°C, tensiunea la capetele benzii de hîrtie fiind 550 V, ~ 5 mA, iar durata unei experiențe de 30 minute. Ca soluție de migrare s-a folosit acidul nitrilotriacetic de concentrație 0,05 M în domeniul de pH = 1,62 - 8,04, la o forță ionică constantă $\mu \sim 0,1$. pH-ul soluțiilor a fost reglat cu NaOH și măsurat cu ajutorul unui pH-metru de tip MV-11 prevăzut cu ansamblu de electrode de sticlă. Dimensiunile benzilor de hîrtie Whatman nr. 4 utilizate au fost de 38 x 2 cm. Radioizotopii ^{144}Ce , ^{152}Eu , ^{90}Sr au fost depuși pe centrul hîrtiei cu ajutorul unei micropipete alături de două repere de glucoză. Distanța de migrare a fost determinată pe baza măsurării activității benzii cu un contor Geiger-Müller conectat la o instalație de numărare de tip Tesla. Poziția uranului s-a stabilit prin revelare cu ferocianură de potasiu.

Interpretarea rezultatelor. Suma mobilităților electroforetice (u) calculate pe baza relației lui H. G. Kunkel și A. Tiselius [10] s-a reprezentat grafic în funcție de pH, fig.1-4. Din aceste curbe se constată că în toate cazurile se formează curbe caracteristice formării unor compuși în soluție: în cazul europiului și ceriului se observă o comportare apropiată, ambele elemente în mediu puternic acid găsindu-se sub formă de ioni pozitivi ce migrează spre catod. O dată cu ridicarea pH-ului încep să migreze în sens opus. În cazul stronțului și uraniului, de la început se observă o migrare spre anod care se mărește o dată cu creșterea pH-ului, pe măsura formării ionilor complecși.

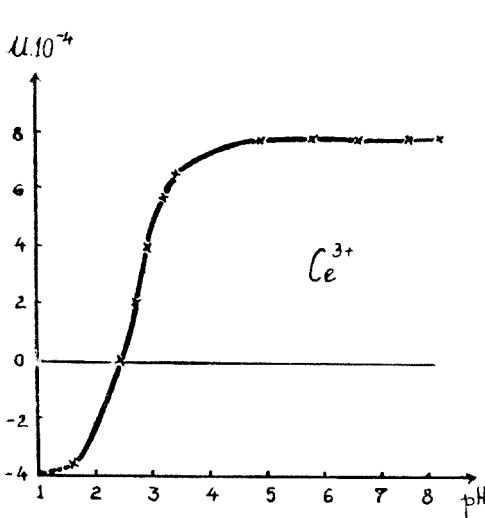


Fig. 1.

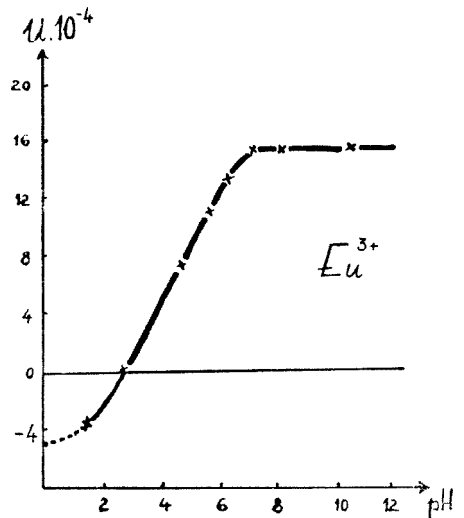


Fig. 2.

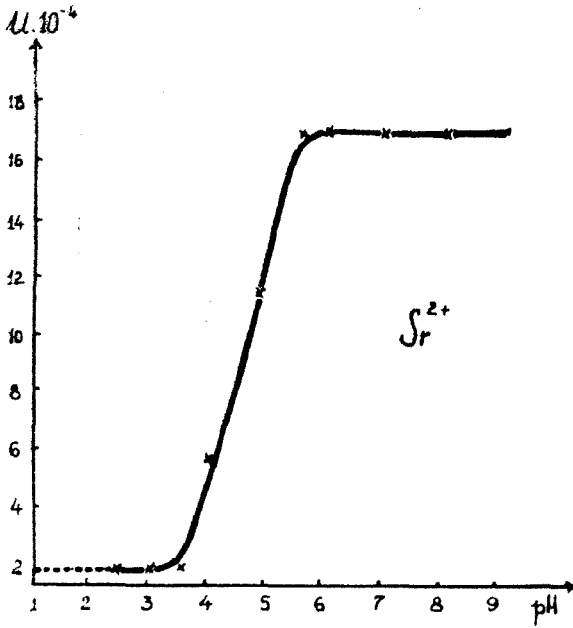


Fig. 3.

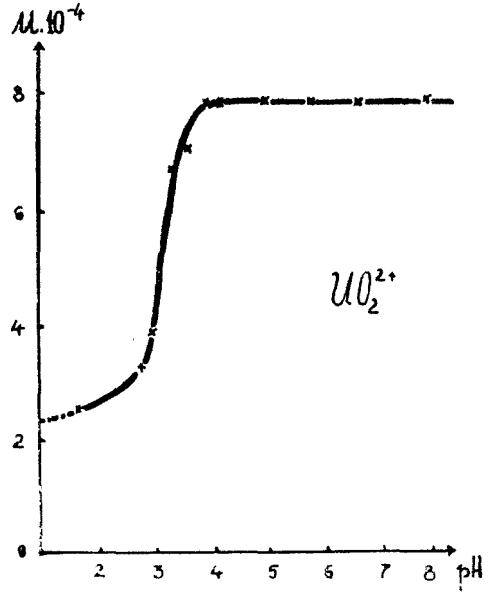


Fig. 4.

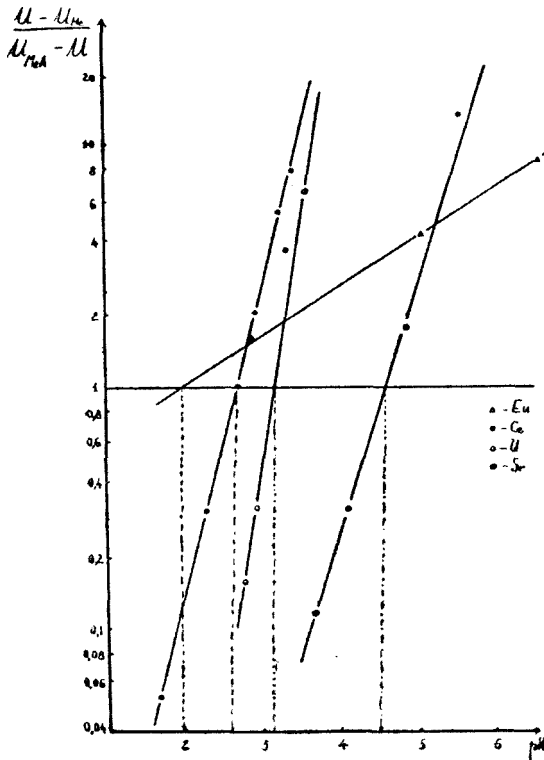


Fig. 5.

După cum se poate observa din aceleași reprezentări, numai la $\text{pH} = 6,0 - 6,5$ se poate obține o separare bună a uraniului de restul elementelor, în condițiile descrise mobilitățile ionilor fiind cele mai diferite.

Din curbele de dependență $\lg \frac{u - u_{\text{Me}^{m+}}}{u_{[\text{MeA} (m - an - ab)] - u}}$ funcție de pH (fig. 5) s-a determinat pH-ul optim de formare a compușilor cu ajutorul cărora s-au calculat constantele de stabilitate a compușilor studiați. Ele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Compușul studiat	Constanta de stabilitate		Constanta de nestabilitate
	$\lg \beta$	β	
Ce A°	8,45	$3,54 \cdot 10^9$	$2,82 \cdot 10^{-10}$
Eu A°	9,10	$7,94 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^{-11}$
Sr A^-	6,42	$3,82 \cdot 10^7$	$2,60 \cdot 10^{-8}$
$\text{UO}_2 \text{A}^-$	7,88	$1,31 \cdot 10^8$	$7,63 \cdot 10^{-9}$

Concluzii. S-a studiat pentru prima dată formarea combinațiilor complexe de Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} și UO_2^{2+} în mediu de acid nitrilotriacetic prin metoda electroforezei pe hîrtie.

S-a calculat suma mobilităților electroforetice ale ionilor respectivi și s-a stabilit că există posibilitatea separării Eu, Ce și Sr de macrocantitățile de uraniu la $\text{pH} = 6,0 - 6,5$, în mediu de acid nitrilotriacetic 0,05 M.

S-au calculat constantele de stabilitate ale compușilor formați, ele fiind: $\lg \beta = 8,45$ pentru $[\text{CeA}]^\circ$, $\lg \beta = 9,10$ pentru $[\text{EuA}]^\circ$, $\lg \beta_2 = 6,42$ pentru $[\text{SrA}]^-$ și $\lg \beta_2 = 7,88$ pentru $[\text{UO}_2\text{A}]^-$.

(Intrat în redacție la 5 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. Takuya, R. Sato, A. Norris și H. Strain, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6154 (1952).
2. Gh. Marcu, K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **10**, (2), 71 (1965).
3. D. Imrisova, V. Knoblok, Coll. Czech. Chem. Commun. **28**, 331 (1963).
4. W. Kraak, A. G. Wals, J. Chromatog. **20**, 197, (1965).
5. V. Knoblok, Gh. Marcu, Reprint O. I. Ya. I., Dubna, Nr. 1844, 1-6 (1964).
6. Gh. Marcu, T. Marcu, Rev. Roum. Chim., *Omăgiu Acad. R. Ripan*, 1966, p. 354.
7. Gh. Marcu, A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12** (2), 11, (1967).
8. Gh. Marcu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2), 142 (1966).
9. R. Consden, A. H. Gordon, A. P. Martin, Biochem. J. **40**, 33 (1946).
10. H. G. Kunkel, A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} , И UO_2^{2+} В СРЕДЕ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЁМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

(Резюме)

В работе впервые изучено образование комплексных соединений Ce^3 , Eu^{3+} , Sr^{2+} и UO_2^{2+} в среде нитрилотриуксусной кислоты методом электрофореза на бумаге.

Вычислена сумма электрофоретических подвижностей соответствующих ионов и установлено, что имеется возможность отделения Eu^{3+} , Ce^{3+} и Sr^{2+} от макроколичеств урана при $\text{pH} = 6-6,5$ в среде нитрилотриуксусной кислоты 0,05 M.

В то же время вычислены константы устойчивости образованных соединений. Эти константы устойчивости — следующие: $\lg \beta_3 = 8,45$ для $[\text{CeX}]^0$, $\lg \beta_3 = 9,10$ для $[\text{EuX}]^0$, $\lg \beta_2 = 6,42$ для $[\text{SrX}]^-$, $\lg \beta_2 = 7,88$ для $[\text{UO}_2\text{X}]^-$.

THE STUDY OF FORMATION OF THE COMPLEX COMBINATIONS OF Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} AND UO_2^{2+} IN NITRILOTRIACETIC ACID MEDIUM BY PAPER ELECTROPHORESIS

(S u m m a r y)

It is for the first time that the formation of complex combinations of Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} and UO_2^{2+} has been studied in nitrilotriacetic acid medium by paper electrophoresis.

The sum of electrophoretic mobilities of the respective ions was calculated, establishing the possibility to separate Eu^{3+} , Ce^{3+} and Sr^{2+} from the macroamounts of uranium at $\text{pH} = 6 - 6.5$ in 0.05 M nitrilotriacetic acid medium.

The stability constants of the compounds formed were calculated namely, $\lg \beta_3 = 8.45$ for $[\text{CeX}]^0$, $\lg \beta_3 = 9.10$ for $[\text{EuX}]^0$, $\lg \beta_2 = 6.42$ for $[\text{SrX}]^-$ and $\lg \beta_2 = 7.88$ for $[\text{UO}_2\text{X}]^-$.

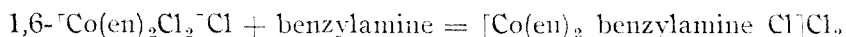
KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (VIII)*

‡ Synthesis of some $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}]^{2+}$ -salts and the hydrolysis kinetics of this complex ion

by

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI and LEONTIN BANICI

Salts derived from the complex ion $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}]^{2+}$ were first obtained by Meisenheimer and Kiederlen [1] starting from praseo-chloride and benzylamine, according to the following scheme:



The corresponding bromide, iodide and nitrate have been also prepared, substituting the chloride ion.

In the present paper 8 new derivatives of the monoacido-pentamine type complex cation $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}]^{2+}$ are described together with their synthesis, some chemical and spectral properties.

There is little chance to get any information about the geometrical configuration of the complex cation, since the cis- and the possibly formed trans- diastereomere salts of this ion with α -d-bromo-camphor-sulfonic acid are very soluble in water. From the sirupy concentrated aqueous solutions it is not possible to obtain unitary crystalline products, the polarimetric measurements being much hindered by the intensive red colour of these salts.

We studied the behaviour of $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}]^{2+}$ towards some mono- and polyvalent simple and complex anions in double decomposition reactions. Generally, with concentrated solutions of NaCl, NaBr, NaJ, NaCNS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO_3 , HClO_4 , water soluble, crystalline products are formed. The complex cation is not precipitated from concentrated aqueous solutions, even after a longer stay by NaBrO_3 , NaJO_3 , salicylic acid, sulphosalicylic acid, Na formiate, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{acetylacetonate})_2(\text{NO}_2)_2]$.

The chromium (III)-thiocyanato-complex anions as $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{aniline})_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{p-toluidine})_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{p-anisidine})_2(\text{NCS})_4]^-$ as well as the picric acid precipitate the complex cation even from dilute aqueous solutions, as microcrystalline, insoluble salts.

* VII. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and I. Gănescu, *Revue Roum. Chim.*, **13**, 581 (1968)

The obtained 8 new compounds, their calculated molecular weights, the chemical analysis data, the aspect of the product and the synthesis yield are given in Table 1.

Table 1

New complex salts of the type $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl benzylamine}] \text{X}_2$

No.	X	Mol. weight calc.	Yield %	Characterization	Analysis	
					Calc.	Found
1	NCS	437.7	25	Long, thin, red spears	Co 13.46 S 14.65	13.20 14.40
2	ClO_3	488.4	30	Hexagonal, thick red plates	Co 12.06	12.15
3	ClO_4	520.5	25	Hexagonal, red plates	Co 11.32	11.21
4	$1/2 \text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	499.7	40	Rectangular reddish-violet flat prisms	Co 11.80 S 12.83	11.70 12.70
5	$1/2 \text{S}_2\text{O}_8$	513.7	30	Great, brilliant hexagonal plates	Co 11.48 S 12.50	11.31 12.25
6	picrat. $1/2\text{H}_2\text{O}$	795.8	90	Yellow microcrystalline needles	Co 7.40	7.30
7	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]$	1262.7	92	Reddish-violet microcrystals	Co + 2 Cr S 12.91	12.80 20.50
8	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]$	1318.8	93	Reddish-violet microcrystals	Co + 2Cr S 12.35	12.42 19.28

The visible and UV spectrum of the $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{benzylamine Cl}](\text{NO}_3)_2$ is shown in Fig. 1.

The absorption maxima are characterized by the following wavelength and molar absorbance data

λ	480—490 nm	370 nm	300 nm	240 nm
$\log \epsilon$:	2.60	2.70	3.30	4.30
		(inflexion)	(inflexion)	

These values are very close to those obtained for $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl NH}_3]\text{Cl}_2$, i.e. the substitution of the ammonia by benzylamine has insignificant influence on the spectral properties of the complex ion. Probably their geometric configuration is also the same.

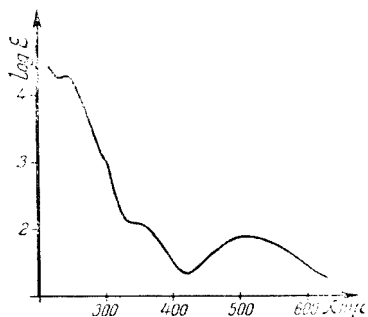
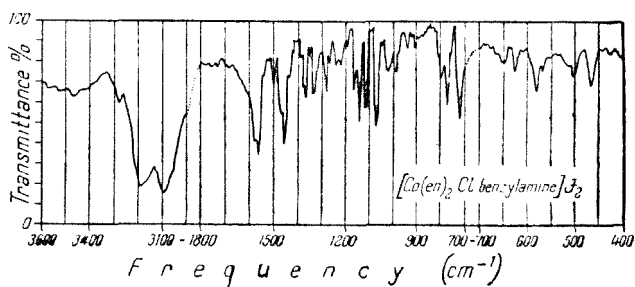


Fig. 1. Visible and UV spectrum of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl benzylamine}](\text{NO}_3)_2$.

Fig. 2. shows the IR spectrum of $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{benzylamine Cl}]\text{Y}_2$. The most important IR frequencies are given in Table 2.

The values of the $\nu_{\text{H-N}}$ stretching vibrations plead for the strong covalent character of the Co—N bond. The 502 and 492 cm^{-1} absorption bands, which appear with $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ too, can be assigned probably to $\nu_{\text{Co-N}}$, and this is consistent with the covalent character of the Co—N bond [2—3].

Fig. 2. IR spectrum of $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl benzylamine}]_2\text{J}_2$.



We studied the kinetics of the hydrolysis of $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}]^{2+}$ using the same method as in our previous paper [4], i.e. measuring the concentration of the free halide ions, by means of potentiometric titrations.

Since the hydrolysis can be a basic or an acid one, the reaction rate is expected to depend on the hydrogen ion concentration. At the beginning we studied the influence of the acidity on the kinetics of the hydrolysis. Since the increase of the chloride ion concentration shows a first order kinetics, first order rate constants were determined at 60°C and at various pH values, between 1 and 5, achieved by addition of nitric acid. The obtained results are shown in Fig. 3.

With the increase of acidity, the rate constant decreases slightly, and it shows a practically constant value, at $\text{pH} < 2.5$. That is why we choose a pH value of about 2, carrying out all the subsequent kinetic measurements in 10^{-2} m nitric acid solutions. For these runs we used $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{ benzylamine Cl}] (\text{NO}_3)_2$. All the runs were made at the same ionic strength of $J = 0.19$.

We followed the liberation of Cl^- ions at four temperatures, namely at 60, 64, 68 and 72°C . We found a clear first order kinetics with regard to the complex ion, and the plot of $\log c/c_0$ versus time showed a good linearity. The values obtained with 3 different initial concentrations are situated on the same straight line, as shows Fig. 4.

Table 2

Some characteristic infrared spectral peaks of the $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl benzylamine}]_2\text{J}_2$

Frequency (cm^{-1})	Assignment
3180 (m)	$\nu_{\text{N-H}}$ stretch.
3100 (m)	
2890 (w)	$\nu_{\text{C-H}}$ stretch.
1560 (s)	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_2$ deformation
1320 (m)	$\delta_{\text{a}} \text{NH}_2$ deformation
805 (w)	γ_{NH_2} rocking
710 (s)	γ_{CH_2} rocking
502 (m)	$\nu_{\text{Co-N}}$ stretch. (?)
462 (m)	$\nu_{\text{Co-N}}$ stretch. (?)

Spectral intensities: „s” = strong, „m” = medium, „w” = weak

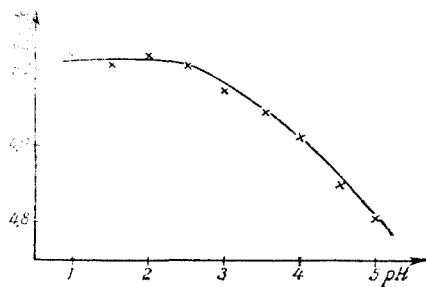


Fig. 3. Influence of the acidity on the rate constant at 60°C .

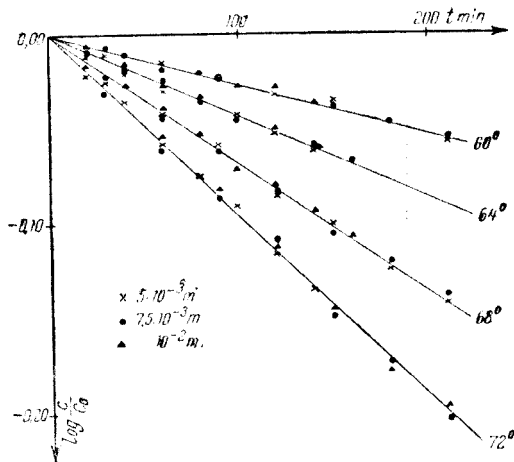


Fig. 4. Kinetic measurements at different concentration and temperature values.

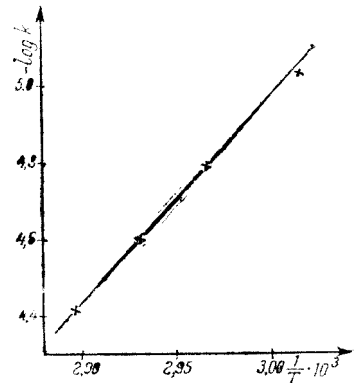


Fig. 5. Temperature dependence of the rate constant.

Using the least square method we calculated from these experimental data the first order rate constants. The following values have been obtained:

t °C	60	64	68	72
k · 10 ³ s ⁻¹	0.92	1.61	2.51	3.52

For determination of the activation energy and of the activation entropy we used a plot of log k versus 1/T.

As seen from Fig. 5, a good linearity is obtained.

The equation of the straight line was calculated by means of the least square method. For the variation of the rate constant with temperature the following Arrhenius' equation has been obtained:

$$k = Z \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\} = 8 \cdot 10^{10} \exp \left\{ -\frac{24200}{RT} \right\}$$

Thus, the activation energy, $E = 24,2$ kcal/mole, is very close to those found by other authors in the case of the corresponding ammonia, or aliphatic amine derivatives. Thus M. L. Tobe [5] has found $E = 23,6$ kcal/mole for $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$, S. C. Chan [6] $E = 23,2$ kcal/mole for $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ and V. D. Panasiuk et al. [7] $E = 24,9$ kcal/mole for $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2\text{Cl}]^{2+}$. If we compare the E_a values obtained for the acid hydrolysis of different $[\text{Co}(\text{en})_2\text{AmCl}]^{2+}$ type complex ions, it seems to exist a relation between these activation energies and the strength of the Am bases. In the above mentioned complexes Am is a relatively strong base, the corresponding pK values are $\text{NH}_3: 4,75$, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2: 3,47$ and benzylamine: 4,63.

In the case of a weaker base, as γ -picoline (pK = 7,89) we have found [4] a larger activation energy of $E = 26,1$ kcal/mole. In the case of the complexes containing even weaker bases, than the last one, as aniline (pK = 9,42) or p-toluidine (pK = 8,92) V. D. Panasiuk et al. [8] found $E = 28,2$ kcal/mole for both complexes.

This dependence of the activation energy on the base strength is quite intelligible, since the increase of the base strength means an increasing electron-withdrawing capacity of the ligand Am, which leads to the weakening of the Co—Cl bond. This effect diminishes the activation energy, irrespective of the mechanism of the substitution.

Experimental. *Synthesis of [Co(en)₂ benzylamine Cl](NO₃)₂.* 28.5g(0.1 mole) of trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl, completely acid free, are dissolved in 150 ml water and 11g (0.1 mole) benzylamine are added, drop by drop, under permanent stirring. The colour of the solution turns from green to reddish-violet. After 24 hours 500 ml 20% NH₄NO₃ solution are added. After short time a brilliant, reddish-violet precipitate formed by irregular rhombohedral plates appears. After 15 minutes the substance is filtered, washed with water and dried on air. Yield: 85%.

Analysis:	Co calculated	13.23	N calculated	22.00
	found	13.35	found	21.85

Synthesis of the new products. 25 ml aqueous solution, containing 5 m mole of trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl is treated with 5 m mole benzylamine in the above described manner and then one of the following solutions is added: 25 ml 25% solution of NaCNS; 25 ml 25% solution of NaClO₄; 25 ml 20% solution of Na₂S₂O₃; 25 ml 15% solution of BaS₂O₆; 25 ml 15% solution of HClO₄; 500 ml 1% solution of picric acid; 500 ml 1% solution (in aethanol-water mixture 1:4) of NH₄[Cr(aniline)₂(NCS₄)]; respectively 500 ml 1% solution (in the same aethanol-water mixture) of p-toluidine H[Cr(p-toluidine)₂(NCS₄)]. The precipitated crystalline product is filtered after a standing of 5–6 hours, then washed with a little water and dried on air.

Chemical analysis of the products. The complexes were destroyed by conc. H₂SO₄ and a few drops of 99% HNO₃. The solution was neutralized with CH₃COONa. Cobaltous ion was determined complexometrically in the presence of murexid. In the case of the Cr(III)-thiocyanato-derivatives the oxydes were gravimetrically determined as Co₂O₄ + Cr₂O₃. Sulphur was also gravimetrically determined, as BaSO₄.

Spectral examinations. The visible and UV spectra were obtained with a Beckmann Model DB recording spectrophotometer, using aqueous solutions in 1 cm cell. The concentration of the solutions was 2·10⁻³ and 1·10⁻⁴ mole/l respectively. The IR spectrum was obtained using a "UR-Carl Zeiss-Jena" infrared spectrophotometer. Measurements were made on potassium bromide pellets of the complex.

Kinetic measurements. The weighed samples of [Co(en)₂ benzylamine Cl](NO₃)₂ were dissolved at the desired temperature in distilled water, the wanted acidity and ionic strenght of the solution were realized with HNO₃ and NaNO₃ solutions (all preheated to the temperature of the experiment). The liberated Cl⁻ ions were determined during the runs by potentiometric titrations. 10 ml samples were cooled off quickly to 0°C, 20 ml 0,1 n HNO₃ was added, the chloride ion was titrated with 0,01 m AgNO₃ solution, using a silver wire as indicatory electrode.

(Received November 1, 1967)

REFERENCES

1. J. Meisenheimer and E. Kiderlen, Liebigs Ann. Chem., **438**, 238 (1924).
2. K. Nakamoto, J. Fujita and H. Murata, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4817 (1958).
3. H. Block, Trans. Faraday Soc., **55**, 867 (1959).
4. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and J. Mostis, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, (2) 127 (1967).
5. M. L. Tobe, J. chem. Soc., **1959**, 3776.
6. S. C. Chan, J. Chem. Soc., **1967**, 291.
7. V. D. Panasiuk and L. G. Reiter, Zhur. neorg. Khim. **8**, 1131 (1963); **11**, 606 (1966).
8. V. D. Panasiuk, L. G. Reiter and N. T. Maiboroda, Zhur. neorg. Khim., **12**, 402 (1967).

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE A COMPLECȘILOR (VIII)

Sinteza unor săruri de $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{benzilamină Cl}]^{2+}$ și cinetica de hidroliză a acestui ion complex
(R e z u m a t)

Se dă sinteza a 8 săruri noi ale cationului complex $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{benzilamină Cl}]^{2+}$. S-a determinat spectrul de absorbție a ionului complex în domeniile vizibil, UV și IR. S-a studiat cinetica hidrolizei acide a ionului în soluții apoase. Pentru energia de activare s-a obținut o valoare de $E = 24,2$ kcal/mol, iar pentru entropia de activare $S_{298}^\ddagger = -8,6$ clausius.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (VIII)

Синтез некоторых солей $[\text{Co} \text{en}_2 \text{бензиламин Cl}]^{2+}$ и кинетика гидролиза этого комплексного иона

(Р е з ю м е)

Дается синтез 8 новых солей комплексного катиона $[\text{Co} \text{en}_2 \text{бензиламин Cl}]^{2+}$. Авторы определили спектр поглощения комплексного иона в видимой, УФ и ИК областях. Изучена кинетика кислотного гидролиза иона в водных растворах. Для энергии активации получено значение $E_a = 24,2$ ккал/моль, а для энтропии активации $S_{298}^\ddagger = -8,6$ э.е.

DETERMINAREA WOLFRAMULUI(VI) PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE FeCl_3 CU COMPLEXON III ÎN PREZENȚĂ DE ACID SULFOSALICILIC

de

IOAN AL. CRUȘAN și DOINA-CARMEN PRICOP

Wolframatul a fost titrat pînă în prezent pe cale complexometrică doar prin cîteva procedee și anume prin retitrarea excesului de complexon III [1] și prin precipitarea wolframului ca wolfram de calciu, urmată de retitrarea excesului de calciu cu complexon III [2-4]. Ultima metodă dă rezultate puțin mai mari, deoarece wolframatul de calciu include totdeauna și puțin carbonat de calciu [5].

În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă pentru determinarea wolframului cu complexon III. Întrucît nu se cunoaște produsul de solubilitate al wolframului de fier(III), nu s-a putut calcula domeniul de stabilitate al acestui compus în funcție de aciditatea mediului de reacție, dar din încercările noastre preliminare reiese că prin adăugarea unui exces dintr-o soluție 0,02 M de clorură de fier(III) de $\text{pH} = 1$ (obținută prin solvirea sării în acid clorhidric 0,1 M) la soluția de wolfram de sodiu, se formează un precipitat suficient de stabil pentru a nu provoca erori în analiză și care nu impune separarea sa de soluția mămă în timpul titrării. Pe această bază s-a reușit să se pună la punct următoarea metodă :

Modul de lucru. Soluția de wolfram de sodiu de $\text{pH} = 8$, care conține 16-70 mg WO_3 , se diluează la 70-80 cm^3 cu apă distilată, se aduce la fierbere și se adaugă la cald un exces de soluție 0,02 M de FeCl_3 (de $\text{pH} = 1$). Soluția de FeCl_3 se va adăuga în picături, agitînd după fiecare adaos. În acest fel se formează un precipitat de wolfram de fier(III), de culoare alb gălbui. În continuare, soluția cu precipitatul e lăsată să se răcească pînă la 40-50°C, apoi se retitrează excesul de fier(III) cu o soluție de complexon III 0,02 M în prezență de 3-4 picături soluție 5% de acid sulfosalicilic, pînă la virajul net al culorii de la roșu la galben verzui, stabil cîteva secunde.

Tabel 1

miligrame WO_3		
luat	aflat	diferență
16,05	16,17	+0,12
16,05	15,97	-0,08
16,05	16,17	+0,12
32,10	32,30	+0,20
32,10	31,60	-0,50
32,10	32,20	+0,10
64,20	64,48	+0,28
64,20	64,00	-0,20
64,20	64,30	+0,10

În tabelul 1 se dau rezultatele determinării wolframului(VI) cu această metodă, dintr-o serie de probe sintetice. Calculele s-au efectuat considerînd formarea unui compus de tipul $3W(VI):2Fe(III)$.

(Intrat în redacție la 23 ianuarie 1968)

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

1. J. Kinnunen, B. Wennerstrand, *Chemist-Analyst*, **47**, 38(1958).
2. A. de Sousa, *Analyt. Chim. Acta*, **9**, 309 (1953).
3. A. de Sousa, *Analyt. Chim. Acta*, **12**, 215 (1955).
4. E. Lassner, H. Schlessinger, *Z. analyt. Chem.*, **158**, 195 (1957).
5. I. Fiala, comunicare personală, citată de [2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА(VI) ПЕРЕТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА $FeCl_3$ КОМПЛЕКСОМ III В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Описан новый метод определения вольфрамата путём перетитрования избытка $FeCl_3$ 0,02 M, при pH = 1 (полученного растворением соли в HCl 0,1 M) комплексом III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии 3—4 капель 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Прибавление раствора $FeCl_3$ к раствору вольфрамата натрия имеет место по каплям при кипячении и непрерывном встряхивании, когда получается устойчивый вольфрамат железа (III), желтовато-белого цвета, который не требует его отделения от раствора.

DETERMINATION DU WOLFRAM(VI) PAR RETITRAGE DE L'EXCES DE $FeCl_3$ AU COMPLEXON III EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFOSALICYLIQUE

(Résumé)

Cette méthode, qui est nouvelle, retitre l'excès de $FeCl_3$ 0,02 M, pH = 1 (obtenu par solution de sel dans HCl 0,1 M) avec du complexon III (sel disodique de l'acide éthylènediaminotétraacétique) en présence de 3 ou 4 gouttes de solution à 5% d'acide sulfosalicylique. L'addition de la solution de $FeCl_3$ à la solution de wolframate de sodium s'effectue à ébullition, en gouttes et par agitation continue, jusqu'à ce qu'on obtienne un wolframate de fer(III) stable de couleur blanche jaunâtre, qui ne demande pas à être séparé du reste de la solution.

DETERMINAREA GALIULUI(III) PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON III CU FeCl₃ ÎN PREZENȚĂ DE ACID SULFOSALICILIC

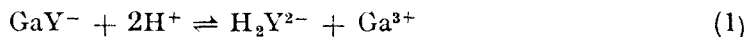
de

IOAN AL. CRIȘAN și ECATERINA GÖRBE

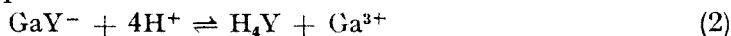
Galiul(III) a fost determinat complexometric pînă în prezent prin titrare directă, prin retitrarea excesului de complexon și prin metode fizico-chimice. Dintre aceste metode, cele prin retitrarea excesului de complexon sînt relativ puține [1-10], cu toate că prezintă multe posibilități de aplicare, mai ales la analiza unor amestecuri.

În nota de față se prezintă o nouă metodă de determinare a galiului(III), bazată pe retitrarea excesului de complexon III cu FeCl₃ în prezență de acid sulfosalicilic.

Pentru aflarea condițiilor de lucru, este necesar să se cunoască în primul rînd pH-ul de început și de sfîrșit de formare al etilendiamintetraacetatului de galiu (III) (notat GaY⁻), în funcție de aciditatea mediului de reacție. Pentru aceasta este suficient să se studieze reacția de început de descompunere acidă :



și cea de sfîrșit de descompunere acidă a GaY⁻ :



Aceste reacții sînt de tipul :



pentru care este valabilă formula [11] :

$$[\text{H}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{MZ}} \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{\text{H}_r\text{Z}} \cdot (1 - \beta)}} \quad (4)$$

unde K_{MZ} și $K_{\text{H}_r\text{Z}}$ sînt constante de stabilitate, β este gradul de descompunere acidă a GaY⁻, iar c_0 este concentrația sa analitică (totală). Acceptînd un grad de descompunere acidă de 99,9% ($\beta = 0,999$), 99% ($\beta = 0,99$), 1% ($\beta = 0,01$) și de 0,1% ($\beta = 0,001$) și următoarele valori ale constantelor de stabilitate : $K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 10^{16,42}$, $K_{\text{H}_3\text{Y}^-} = 10^{21,09}$ [12] și $K_{\text{GaY}^-} = 10^{20,27}$ [13], după efectuarea tuturor calculelor se obțin datele trecute în tabelul 1. Acestea arată că etilendiamintetraacetatul de galiu (III) începe să se formeze deja în mediu puternic acid (la pH ≈ 0) și este practic total format la pH = 1,0 - 2,5, în funcție de condițiile concrete de lucru. Ca atare determinarea galiului (III) cu EDTA este bine să se facă la pH > 3. Din încercările noastre preliminare reiese că această concluzie este valabilă și se obțin rezultate bune cînd

Tabel 1

Concentrația ionilor de hidrogen la echilibrul stoechiometric al reacțiilor (1) și (2)

c	β			
	0,999	0,99	0,01	0,001
10^{-1}	$10^{0,29}$	$10^{-0,04}$	$10^{-0,57}$	$10^{-3,47}$
10^{-2}	$10^{0,04}$	$10^{-0,26}$	$10^{-1,07}$	$10^{-2,07}$
10^{-3}	$10^{-0,20}$	$10^{-0,45}$	$10^{-1,57}$	$10^{-2,47}$

Tabel 2

miligrame galiu (III)		
luat	aflat	diferență
1,02	1,04	+0,02
1,53	1,54	+0,01
2,04	2,02	-0,02
2,55	2,59	+0,04
4,09	4,06	-0,03
5,11	5,17	+0,06
7,66	7,67	+0,01

sulfosalicic și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de FeCl_3 de pH = 1 (preparată prin solvirea sării în HCl 0,1 M) până la virajul net și stabil al culorii de la galben verzui la roșu portocaliu. În tabelul 2 se dau rezultatele obținute la determinarea galiului(III) după această metodă, dintr-o serie de probe sintetice.

se lucrează la pH = 5–6. Pe această bază s-a pus la punct următoarea metodă concretă pentru titrarea galiului cu EDTA.

Modul de lucru. La soluția slab acidă (pH = 1) ce conține 2–8 mg galiu(III) în 60–80 cm³ se adaugă un exces dintr-o soluție 0,02 M de complexon III, apoi se tamponează soluția la pH = 5,5–6,0 cu o soluție tampon de acetat de sodiu 3% (adusă la pH-ul necesar cu acid acetic). În continuare se adaugă 2–3 picături de soluție 5% de acid

(Intrat în redacție la 22 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

- H. Flaschka, H. Abdine, Mikrochim. Acta, **1954**, 657.
- H. Flaschka, F. Sadek, Z. analyt. Chem. **149**, 345(1956).
- H. Flaschka, H. Abdine, Chemist-Analyt, **45**, 2(1956).
- T. V. Cherkashina, Zavodskaya Lab. **22**, 276(1956).
- J. Kinnunen, B. Wennerstrand, Chemist-Analyt, **46**, 92(1957).
- H. Khalifa, M. M. Khater, Z. analyt. Chem. **184**, 92(1961).
- K. Mizuno, Japan Analyst, **14**, 410(1956).
- F. J. Miner, R. P. DeGrazio, Anal. Chem. **37**, 1077(1965).
- T. N. Srivastava, N. Singh, Z. analyt. Chem. **218**, 261(1966).
- K. L. Cheng, B. L. Goydisch, Talanta, **13**, 1161(1966).
- C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **8**, (2), 113(1963).
- G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 1798(1947).
- G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **37**, 937(1954).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ (III) ПЕРЕТИТРОВАНИЕМ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА III FeCl_3 В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Авторы определили галлий (III) с помощью ЭДТА путём перетитрования избытка ЭДТА FeCl_3 0,02 M в присутствии сульфосалициловой кислоты, при pH = 5,5–6,0.

DÉTERMINATION DU GALLIUM(III) PAR RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON (III) AU FeCl_3 EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFOSALICYLIQUE

(Résumé)

Les auteurs présentent un mode de détermination du gallium avec EDTA, par retitrage de l'ex-cès de EDTA au FeCl_3 0,02 M en présence d'acide sulfosalicylique, le pH étant de 5,5–6,0.

NOI DERIVAȚI PEPTIDICI (VI)*
Di- și tripeptonitrili N-protejați**

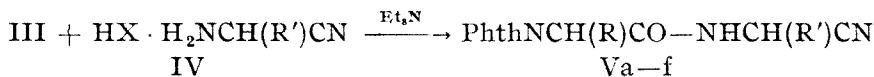
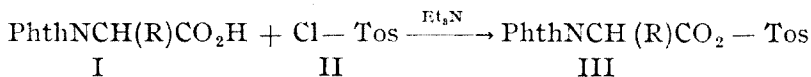
de

EUGEN VARGHA

Dintre variatele metode de formare a legăturii peptidice numai puține au fost încercate pentru obținerea dipeptonitrililor. Prima oară s-au folosit la acilarea α -aminonitrililor cloruri de N-acilaminoacizi. Reacția poate fi condusă fie în condiții nebazice, într-un solvent inert [1, 2], fie — conform unui brevet japonez din 1967 [3] — după metoda Schotten-Baumann. În câteva cazuri s-a aplicat și metoda anhidridelor mixte. Astfel acilarea α -aminonitrililor cu acizi tiazolidin-4-carboxilici N-protejați s-a realizat prin anhidridele lor mixte metan —, respectiv p-toluensulfonice [4]. După Woolley și colab. [5] unele amide ale N-benzoildipeptidelor pot fi transformate sub acțiunea oxiclорurii de fosfor în nitrili dipeptidici.

În continuarea cercetărilor noastre precedente [1, 2, 4], am studiat posibilitatea lărgirii metodelor de activare, în special a anhidridelor mixte și a esterilor p-nitrofenilici, în sinteza N-acilpeptonitrililor.

Metoda anhidridelor mixte p-toluensulfonice [6], folosită de noi în seria acizilor tiazolidin-4-carboxilici [4], ne-a permis și sinteza unei serii de N-ftalildipeptonitrili de tipul V. Sinteza anhidridelor mixte III, cât și reacția de acilare, se efectuează cel mai bine în soluție de cloroform, în prezență de trietilamină, la 0°C. Randamentele în această serie sînt mai slabe (30–50%), decît în seria acizilor tiazolidin-4-carboxilici (65–80%) (vezi tabelul 1).

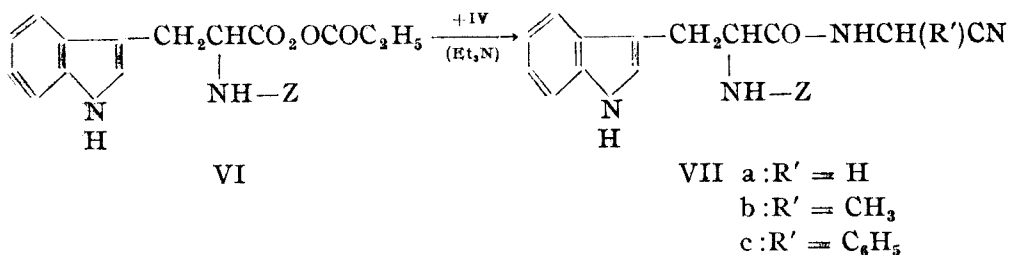


Pentru activarea carboxilului Z-DL-triptofanului, cu scopul de a obține dipeptonitrili de tipul VII, am recurs la *metoda anhidridelor mixte etoxicarbonilice*, aplicată deja de noi pentru sinteza Phth-glicil-DL- α -aminofenilacetnitrilului

* Nota V, vezi citatul [4].

** Prescurtări folosite în text: Phth = ftalil; Z = Benziloxicarbonil; Et₃N = trietilamină; Tos = 4-CH₃C₆H₄SO₂-; Np = 4-O₂NC₆H₄-.

(Vc, R=H, R'=C₆H₅) [7]. Deși cu randamente slabe (20–25%) această metodă ne-a permis obținerea dipeptonitrililor VIIa-c, produși nedescrși pînă acum.



N-Ftalildipeptonitrili

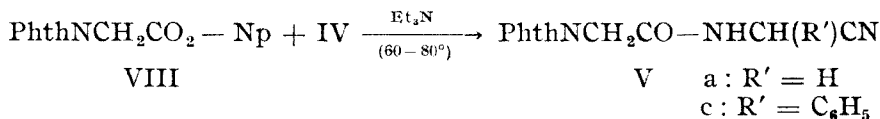
Nr. subst.	Denumirea produsului ¹	Substanțe de plecare		Metoda ²	Rand. %
		Phth-aminoacid	Aminonitrilul (Clorhidrat)		
V a	Phth-Gly-aminoacet-nitril	Phth-Gly OH	α -aminoacet-nitril ⁴	A	32
		Phth-Gly ONp		B	25
V b	Phth-Gly-amino-propionitril	Phth-Gly OH	DL- α -aminopropioni-tril	A	50
V c	Phth-Gly- α -amino-fenilacet-nitril	Phth-Gly OH	DL- α -aminofenil-acet-nitril	A	51
		Phth-Gly ONp		B	16
V d	Phth-Ala- α -amino-propionitril	Phth-DL-Ala OH	DL- α -aminopropioni-tril	A	37
V e	Phth-Ala- α -amino-fenilacet-nitril	Phth-DL-AlaOH	DL- α -amino-fenilace-tonitril	A	42
V f	Phth-Val- α -amino-fenilacet-nitril	Phth-D-Val OH	DL- α -amino-fenilace-tonitril	A	29

¹ Prescrtarea aminoacizilor s-a efectuat după P. F. Erlanger și E. Brand, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5308, 3510 (1951).

² Metoda A se referă la cea a acilării-sulfonateilor; B = metoda esterilor p-nitrofenilici.

³ Prescrtările folosite pentru solvenți: AL = etanol; AE = acetat de etil; AC = acetonă; CL = cloroform, EP = eter de petrol; A = apă.

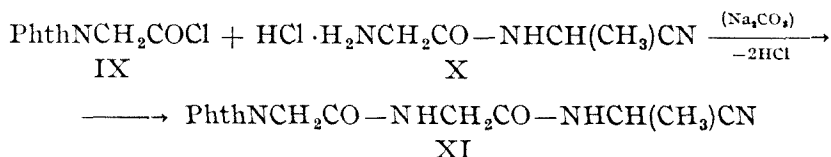
Într-o serie de experiențe am studiat și reactivitatea esterilor *p*-nitrofenilici ai N-ftalilaminoacizilor, folosiți frecvent pentru formarea legăturilor peptidice [8]. În urma reacției esterului *p*-nitrofenilic al ftalilglicinei (VIII) cu aminoacet-nitrilul (IV; R = H) sau cu DL- α -aminofenilacet-nitrilul (IV, R=C₆H₅), am obținut dipeptonitrilii Va și Vc:



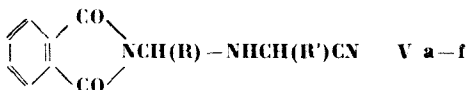
Randamentele sînt slabe (vezi tabelul 1), chiar și în urma prelungirii timpului de reacție la 8–10 ore. Într-o serie de alte experiențe efectuate pentru cuplarea

esterilor p-nitrofenilici ai Phth-alaninei, sau ai Phth-leucinei cu α -aminonitrilii IVa—c, reacția nu a avut loc nici după o fierbere de 24—48 ore în diferiți solvenți (benzen, acetonă, dimetilformamidă, clorură de metilen etc.).

Cu ajutorul metodei clorurii de acizi [1, 2], pornind din clorura de Phth-glicină (IX) și clorhidratul glicil-DL-alaninonitrilului (X), am obținut tripeptidonitrilul XI:



Tabel 1



P.t. °C		Formula (G. M.)	Analiza N%
Găsit (Recrist. din ⁹)	Dat în lit.		
236—237 235.5—237 (AL)	237—239 [1]	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃ (243.2)	Calc.: 17,28 Găsit: A — B 17,58*
215—216 (AE)	212—213 [1]	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₃ (257.2)	Calc.: 16,34*
237—238 240—241 (AC)	238—239 [7]	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃ (319.3)	Găsit: 16,60 Calc.: 13,20 Găsit: A 13,60 ⁵ B 13,69
152—155 (CL + EP)	—	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (271.2)	Calc.: 15,49 Găsit: 15,21
163—165 (AL)	—	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₃ (333.3)	Calc.: 12,61 Găsit: 13,03
220—221 (A + AL)	—	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃ (361.4)	Calc.: 11,63 Găsit: 11,95

* Sub formă de bisulfat.

⁵ S-a identificat și prin măsurarea p.t. al amestecului cu o probă autentică.

Dipeptidonitrilii de tipul X se pot obține din derivații N-ftalilici V prin scindarea grupării protectoare cu hidrat de hidrazină.

Partea experimentală.***

I. N—Ftalildipeptidonitrili (Va-f).

A) *Metoda acil-arisulfonaților.* La un amestec format din 2 mmoli de Phth-aminoacid și 0,3 ml de trietilamină în 10 ml cloroform, se adaugă la 0° 2 mmoli clorură de acid p-toluensulfonic. Se păstrează amestecul la 0° 30 min., după care i-se adaugă o soluție de 2 mmoli clorhidrat sau bisulfat de α -aminonitril și 0,5 ml trietilamină în 10 ml cloroform. După o ședere de 40 min. la 0° și apoi 12 ore la temperatura camerei, se spală soluția cloroformică pe rind cu câte 10 ml de HCl 5%, bicarbonat de sodiu 5% și apă. Se usucă soluția cu clorură de calciu anhidră și se concentrează în vid. Reziduuul se cristalizează dintr-un solvent adecvat.

*** Punctele de topire sînt necorectate.

B) *Metoda esterului p-nitrofenilic*. Phth-glicilglicinonitril (Va). Se amestecă în 25 ml benzen 1,63 g (5 mmoli) ester p-nitrofenilic al Phth-glicinei [8], 0,77 g (5 mmoli) bisulfat de aminoacetnitril și 0,7 ml trietilamină. Se fierbe amestecul de pe baia de apă timp de 9 ore. Se evaporă benzenul în vid. Reziduuul ulcios se recrystalizează din 40 ml etanol. Rand. 0,3 g (25%); p.t. 235,5–237° (din etanol).

Phth-glicil-DL- α -aminofenilacetnitril (Vc). Se amestecă în 30 ml acetună 1,63 g (5 mmoli) ester p-nitrofenilic al Phth-glicinei, 0,84 g (5 mmoli) clorhidrat de DL- α -aminofenilacetnitril și 0,7 ml trietilamină. Se fierbe soluția de pe baia de apă 4 ore. În timpul fierberii precipită dipeptidonitrilul Vc. După răcirea amestecului de reacție se filtrează cristalele și se recrystalizează din acetună fierbinte.

Rand. 0,25 g (16%); p.t. 240–241°.

II. *N-Benziloxicarbonil-dipeptidonitrili.*

C) *Metoda anhidridelor mixte etoxicarbonilice*. *N-Benziloxicarbonil-DL-triptofilglicinonitril* (VIIa). Se dizolvă 3,38 g (10 mmoli) Z-DL-triptofan în 25 ml cloroform anhidru și 1,4 ml trietilamină. Se răcește soluția la 0° și i-se adaugă prin agitare 1,1 g cloroformiat de etil. Menținind această temperatură, se tratează cu un amestec format din 1,54 g (10 mmoli) bisulfat de α -aminoacetnitril și 1,4 ml trietilamină în 25 ml cloroform. Se păstrează amestecul de reacție la temperatura camerei timp de 12 ore. Se spală soluția cloroformică pe rind cu 6 ml apă, 4 ml HCl-n, 4 ml bicarbonat de sodiu 1 molar și în sfârșit cu 5 ml apă. Se usucă soluția cloroformică cu clorură de calciu anhidru și se evaporă solventul în vid. Reziduuul se dizolvă în etanol la cald și se precipită produsul de reacție prin adăugare de apă. După câteva zile de ședere se filtrează cristalele formate.

Rand. 1 g (26,6%); p.t. 119–121° (din etanol-apă).

C₂₁H₂₀N₄O₃ (376,4) Calculat C 67,01 H 5,36 N 14,89

Găsit C 66, 87 H 5,03 N 15,25

N-Benziloxicarbonil-DL-triptofil-DL-alaninonitril (VIIb).

S-a obținut ca mai sus din 1,69 g (5 mmoli) Z-DL-triptofan și 0,53 g (5 mmoli) clorhidrat de α -amino-propionitril.

Rand. 0,5 g (25,6%); p.t. 176–177° (din etanol-apă).

C₂₂H₂₂N₄O₃ (390,4) Calculat C 67,69 H 5,68 N 14,35

Găsit C 67,35 H 5,98 N 13,98

N-Benziloxicarbonil-DL-triptofil-DL- α -aminofenilacetnitril (VIIc). S-a obținut ca și VIIa din 3,38 g (10 mmoli) Z-DL-triptofan și 1,53 g (10 mmoli) clorhidrat de DL- α -aminofenilacetnitril cu un randament de 23%. P. t. 184–185° (din etanol).

C₂₇H₂₄N₄O₃ (452,5) Calculat C 71,67 H 5,35 N 12,38

Găsit C 71,37 H 5,56 N 12,40

III. *N-Ftaliltripeptidonitrili.*

D) *Metoda clorurii de acizi*. a) *Clorhidratul glicil-DL-alaninonitrilului* (X). Se dizolvă la cald 7,7 g (30 mmoli) Phth-glicil-DL-alaninonitril [1] în 200 ml etanol și i-se adaugă la 70° 5 ml hidrat de hidrazină 50%. Se fierbe amestecul de pe baia de apă timp de 2 ore. Se evaporă solventul la presiune redusă. Se tratează reziduuul la 50° cu 75 ml acid clorhidric 2 n și se încălzește 5 minute. După răcirea amestecului se filtrează ftalilhidrazida și se evaporă soluția în vid. Reziduuul se recrystalizează din etanol absolut – eter anhidru. Rand. 4 g produs higroscopic.

b) *Ftalil-diglicil-DL-alaninonitril* (XI). O soluție apoasă de 3,3 g (20 mmoli) clorhidrat de glicil-DL-alaninonitril se tratează prin agitare, la 0°, cu 4,5 g (20 mmoli) clorură de Phth-glicină solvită în 30 ml cloroform și cu o soluție saturată de 4 g de bicarbonat de sodiu. Se păstrează amestecul de reacție 12 ore la temperatura camerei, agitându-l din cînd în cînd. Se filtrează cristalele formate și se recrystalizează din etanol. Rand. 2,5 g (40%); p.t. 202–203°.

C₁₅H₁₄N₄O₄ (313,3) Calculat C 57,31 H 4,50 N 17,88

Găsit C 57,71 H 4,63 N 17,74

(Intrat în redacție la 28 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Balog, J. Vargha, I. Balázs, Stud. Univ. Babeș–Bolyai, Chem., 3[2], 175 (1958).
2. E. Vargha, A. Balog, I. Balázs, L. Csomontányi, L. Dósa și L. Makkai, Stud. Univ. Babeș–Bolyai, Chem., 5[2], 141 (1960).
3. T. Irikura, K. Seino, S. Suzue, K. Ushiyama și Y. Shinoda, (de la Kyorin Pharmaceutical Co., Ltd.), Japan. Pat. 16.505 (66). 26. sept. 1963; Chem. Abstr., 66, 18524W (1967).
4. E. Vargha, M. Herman, A. Balog și I. Horák, Stud. Univ. Babeș–Bolyai, Chem., 12 [2], 109 (1967).

5. D. W. Wooley, J. W. B. Hershey și H. A. Jodlowski, J. Org. Chem., **28**, 2012 (1963).
6. N. F. Albertson, Organic Reactions, **12**, 260 (1962).
7. E. Vargha, I. Balázs, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**[2], 55 (1966).
8. M. Bodánszky, Nature, **175**, 685(1955); Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **10**, 335 (1957).

НОВЫЕ ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (VI)

N-защищённые ди- и трипептидонитрилы

(Резюме)

Применены различные методы активирования *N*-ацилированных аминокислот для их соединения с α -аминонитрилами и дипептидонитрилами с целью получения *N*-защищённых ди-, соответственно трипептидонитрилов.

При помощи метода смешанных *p*-толуолсульфоновых ангидридов [6] были синтезированы *N*-Phth-дипептидонитрилы Va-f (таблица 1) с выходами 30—50%. Используя метод *p*-нитрофенильных сложных эфиров [8] были получены лишь дипептидонитрилы Va и Vc, однако в других случаях этот метод не привёл к ожидаемым результатам. В серии *N*-Z-TryOH успешно применился метод смешанных этоксикарбонильных ангидридов и были получены дипептидонитрилы VIIa-c.

В результате реакции хлорида *N*-Phth-глицина с глицил- α -аминопропионитрилом в присутствии углекислого натрия был получен *N*-защищённый трипептидонитрил XI.

NEW PEPTIDE DERIVATIVES (VI)

N-Protected Di- and Tripeptidonitriles

(Summary)

To obtain *N*-protected di- and tripeptidonitriles respectively, the author, used various methods to activate the *N*-acylated amino-acids in order to couple them with α -amino-nitriles and dipeptidonitriles.

Using the method of mixed *p*-toluene-sulphonyl anhydrides [6] the author synthesized *N*-Phth-dipeptidonitriles Va-f (Table 1), with an yield of 30—50%. Using the method of *p*-nitrophenyl esters [8] only Va and Vc dipeptidonitriles were obtained. In other cases this method did not give the desired results. In the series of *N*-Z-Try-OH the method of mixed etoxycarbonyl anhydrides has been successfully applied in the preparation of dipeptidonitriles VIIa-c

As a result of the reaction of the chloride of *N*-Phth-glycine with α -glycyl-aminopropionitrile in presence of sodium carbonate the *N*-protected tripeptidonitrile XI was obtained.

DOZAREA GRAVIMETRICĂ A CADMIULUI CA SELENIT

de

acad. RALUCA RIPAN și GHEORGHE VERICEANU

Pentru dozarea gravimetrică a cadmiului există numeroase metode. Ca săruri ale acizilor oxigenați, acest element poate fi dozat sub formă de sulfat [1], fosfat de amoniu și cadmiu [2,3,4], pirofosfat [5], molibdat [6], periodat [7].

În cele ce urmează se propune dozarea cadmiului sub formă de selenit.

Principiul metodei. Selenitul de cadmiu este o substanță greu solubilă în apă. Astfel, el are produsul de solubilitate $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ la 18°C [8]. Deoarece are o solubilitate redusă, selenitul de cadmiu se poate obține prin reacții de dublu schimb între seleniții solubili și săruri de cadmiu solubile.

Prezența metodă de dozare se bazează pe precipitarea selenitului de cadmiu din soluții slab acide de acetat, clorură sau azotat, cu acid selenios în prezență de acetat de potasiu. Trecerea în stare cristalină se face prin încălzire. Pentru insolubilizare se adaugă metanol. pH-ul soluției se stabilește între 5 și 5,5. Selenitul se filtrează prin creuzet filtrant, se usucă și se cântărește.

Descrierea metodei. Într-un pahar de 100–150 ml se introduc 5–15 ml soluție slab acidă care să conțină 0,04–0,15 g cadmiu sub formă de acetat, clorură sau azotat. Se adaugă 2 ml soluție de acid selenios 20–25% (obținut din bioxid de seleniu sublimat), apoi atât acetat de potasiu, până ce apare un precipitat alb voluminos de selenit de cadmiu (se va evita adăugarea unui exces prea mare de acetat).

Se încălzește până la fierbere sub o continuă agitare, timp în care precipitatul trece în stare cristalină, ceea ce se poate observa după faptul că precipitatul se aglomerează și se depune pe fundul paharului. Pentru a evita depunerea precipitatului pe pereții paharului este de preferat ca încălzirea să se facă pe baia de apă.

Se mai adaugă încă aproximativ 0,5 g de acetat de potasiu. În cazul când apare o nouă cantitate de precipitat, se încălzește din nou pentru a-l trece în stare cristalină, apoi se mai adaugă un mic exces de acetat (cca 0,2 g). După răcire, se adaugă atîta metanol, pînă ce volumul ajunge la 30–40 ml. În tot timpul cît se execută precipitarea, se folosește baghetă de sticlă fără cauciuc.

Se filtrează pe creuzet filtrant G_1 . După trecerea majorității precipitatului pe creuzetul filtrant, se introduce baghetă de sticlă cu cauciuc pentru aducerea precipitatului rămas pe baghetă și pahar. Aducerea precipitatului în creuzet se face cu metanol.

După ce tot precipitatul a fost trecut pe creuzetul filtrant, se spală de 4–5 ori cu cite 1 ml metanol și se usucă la etuvă la temperatura de $105-110^\circ\text{C}$, timp de 3/4–1 oră. Uscarea se poate face și la vid, după o prealabilă spălare, de 3–4 ori cu cite 0,5–1 ml eter etilic.

Rezultate experimentale. Au fost efectuate un număr de 33 probe conținînd 0,039 – 0,1800 g cadmiu. Din cele 33 probe, în tabelul 1 sînt date 10 rezultate. Din acestea, probele 5, 8, și 10 sînt uscate la vid (tabel 1).

Tabel 1

F = 0,46959

log F = 1,6717147

Nr. crt.	Cd ²⁺ luat g	CdSeO ₃ cîntărit g	Cd ²⁺ găsit g	e %
1	0,03906	0,0833	0,03912	±0,15
2	0,05022	0,1070	0,05013	-0,18
3	0,06696	0,1424	0,06687	-0,14
4	0,07812	0,1666	0,07823	±0,14
5	0,09000	0,1918	0,09007	±0,07
6	0,10044	0,2139	0,10044	0,00
7	0,12276	0,2617	0,12290	+0,12
8	0,13500	0,2875	0,13501	+0,01
9	0,15066	0,3209	0,15070	+0,02
10	0,18000	0,3835	0,18010	+0,06

M = 100,025
n = 10
s² = 8,26 · 10⁻³
s = 0,0911 ±
A/± = 100,025
0,02874

Seleniul a fost dozat prin reducere cu sulfid de sodiu în mediu de acid clorhidric, gravimetric, sub formă de seleniu elementar.

Cadmiul a fost dozat sub formă de sulfat, cîntărind selenit de cadmiu într-un creuzet, adăugînd acid sulfuric, ducînd la sec și calcînd.

Oxigenul a fost calculat prin diferență.

Analiză : CdSeO₃ Calculat Se 32,98 Cd 46,96
 Găsit Se 32,96 Cd 46,85

Concluzii. Metoda gravimetrică de dozare a cadmiului ce se propune este o metodă rapidă, deoarece selenitul de cadmiu se obține repede în stare cristalină, filtrarea se face pe creuzet filtrant și uscarea la etuvă sau la vid.

Compoziția precipitatului este bine definită, ea corespunde formulei CdSeO₃. Erorile ce se obțin folosind această metodă sînt foarte mici.

(Intrat în redacție la 30 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Baubigny, *Compt. rend.* **142**, 577 (1906).
2. M. Austin, *Z. anorg. Chem.*, **22**, 207 (1899).
3. L. W. Winkler, *Z. angew. Chem.*, **34** Supl., 466 (1921).
4. J. Dick, *Z. analyt. Chem.* **82**, 401 (1930).
5. C. G. Macarovic, *Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetric*, Editura tehnică, 1959, p. 150—151.
6. R. C. Wiley, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **3**, 14(1931).
7. A. A. Verdi-Zade, *Doklady Akad. Nauk Azerbaidjan S.S.R.* **15**, 911 (1959).
8. R. Ripan și Gh. Vericeanu, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, (sub tipar)

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В ВИДЕ СЕЛЕНИТА

(Резюме)

Авторы предлагают определение кадмия в виде селенита. К 5—15 мл водного раствора, содержащего 0,04—0,18 г кадмия в виде ацетата, хлорида или нитрата, прибавляется 2 мл раствора 20—25%-ной селенистой кислоты, затем столько уксуснокислого калия, пока образуется осадок селенита.

Нагревается на водяной бане. Образованный осадок быстро переходит в кристаллическое состояние. Прибавляется ещё приблизит. 0,5 г уксуснокислого калия. В случае если образуется новое количество осадка, то снова нагревается для того, чтобы превратить его в кристаллическое состояние.

Прибавляется метанол пока объём достигает 30—40 мл. pH раствора устанавливается при 5—5,5.

Фильтруется через фильтрующий тигель, промывается метанолом и высушивается в сушильном шкафу или в вакууме, после предварительного промывания эфиром.

Полученные результаты очень хорошие.

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU CADMIUM COMME SÉLÉNITE

(R é s u m é)

On propose le dosage du cadmium sous forme de sélénite. A 5—15 ml de solution aqueuse contenant 0,04—0,18 g de cadmium sous forme d'acétate, de chlorure ou d'azotate, on ajoute 2 ml de solution d'acide séléniqueux à 20—25%, puis autant d'acétate de potassium, jusqu'à ce que le précipité de sélénite se forme.

On chauffe au bain-marie, le précipité formé passe alors rapidement à l'état cristallin. On ajoute encore approx. 0,5 g d'acétate de potassium. Au cas où il s'est formé une nouvelle quantité de précipité, on chauffe de nouveau afin de l'amener à l'état cristallin.

On ajoute du méthanol jusqu'à ce que le volume atteigne 30—40 ml, le pH de la solution s'établit à 5—5,5.

On filtre au creuset filtrant, on lave au méthanol et on sèche à l'étuve ou dans le vide, après lavage préalable à l'éther.

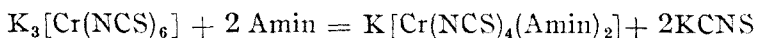
Les résultats obtenus sont excellents.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATOCHROM (III)-IONS (IX)
Neue rhodanilatähnliche Verbindungen mit para-Phenetidin

CSABA VÁRHELYI, ION GĂNESCU und DIDINA OPRESCU

Beim stufenweisen Austausch der NCS-Gruppen mit ein- und zweizähligen, neutralen Komplexbildnern im $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Ion, kann man sowohl Komplexanionen und -kationen als auch Nichtelektrolyte nach der Werner-Miolutischen Übergangsreihe erhalten ($[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4\text{A}_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_3\text{A}_3]$... $[\text{CrA}_6]^{3+}$).

Wir haben eine systematische Arbeit über Substitutionsreaktionen mit entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und primären aromatischen Aminen mit pK-Werten von 9 bis 16, mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt. Bei Verwendung von aliphatischen Alkoholen und Ketonen, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, bzw. Aceton, Methyl-äthylketon, Acetylaceton und Dioxan haben wir keine Substitutionsprodukte erhalten. Wechselwirkung einiger aromatischer Amine in flüssigem Zustand mit entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ gab dagegen neue reinecke(rhodanilat)-salzanaloge Verbindungen nach der Gleichung:



Die Bildung dieser Salze ist hauptsächlich von dem pK-Werte der Aminkomponenten beeinflusst. In früheren Arbeiten haben wir die Anilin-, -ortho-, meta- und para-Toluidin-, bzw. die para-Anisidin-derivate dargestellt und charakterisiert [1—2].

Das para-Phenetidin [$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$] mit einem pK-Wert gleich 10 koordiniert sich so leicht zu Chrom in Abwesenheit von Wasser, wie das Anilin, und bildet aus $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ eine reinecke- oder rhodanilat-salzanaloge Verbindung: $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4 \text{p-Phenetidin}]_2$.

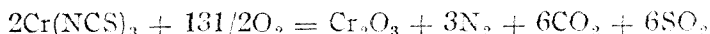
Die Zusammensetzung des neuen Komplexanions haben wir auf präparativem Wege bestimmt. Es wurden 13 Ammoniumsalze aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Tetrathiocyanato-bis-p-phenetidin-chromiat-komplexes durch doppelte Umsetzung mit den Chlorhydraten einiger aliphatischen und heterocyclischen Aminen dargestellt.

Dieses neues Komplexanion kann je nach der Position der zwei Aminmoleküle in der inneren Koordinationssphäre in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (cis- und trans-) auftreten. Es liess sich auf chemischem Wege nicht unterscheiden, welches der beiden Isomere in unserem Fall vorlag.

K r a u s z und K o v á c s [3], sowie B o d a und Mitarbeiter [4] haben festgestellt, dass bei der Thermolyse der Reineckeate verschiedener Basen die freie Säure $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, sowie $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ als Abbauzwischenprodukte auftreten.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der thermogravimetrischen Analyse unserer Salze vom Typ Amin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$ die freie Säure $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$, wie auch $Cr(NCS)_3$, Phenetidin und $Cr(NCS)_3$ als Abbauzwischenprodukte auftreten können.

Die Bildung der freien Säure $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$ bei der Pyrolyse konnte jedoch bei dieser Untersuchungsmethode — in den meisten Fällen — nicht beobachtet werden. Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven um $290\text{--}320^\circ$ entspricht — bei flüchtigeren Aminderivaten, wie Pyridin, p-Phenetidin und N-Dimethylamin dem Additionsprodukt $Cr(NCS)_3$, Phenetidin, dessen thermischer Zerfall in Luftatmosphäre über $Cr(NCS)_3$ zu Cr_2O_3 führt.



Wie aus den thermogravimetrischen Kurven ersichtlich ist, wird der thermische Stabilitätsbereich dieser Verbindungen von der Natur der in der äusseren Koordinationssphäre gebundenen Amine beeinflusst. Die Zersetzungstemperaturen sind zwischen $180\text{--}230^\circ$.

Die Amin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$ -salze mit farblosen Basen sind rotviolette kristallinische Substanzen. Ihre Löslichkeit im Wasser bei Zimmertemperatur: $10^{-3} - 10^{-4}\text{Mol/Lit}$, wird von der in der äusseren Koordinationssphäre gebundenen Aminkomponente beeinflusst.

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(Phenetidin)_2]$ -Lösung. In einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben werden 60 g (0,1 Mol) entwässertes $K_3[Cr(NCS)_6]$ und 70 g (0,6 Mol) para-Äthoxy-Anilin innig vermischt und etwa 4–5 Stunden auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt, wodurch die anfangs bläulivioletle Farbe der Masse in dunkelrot übergeht. Um das Produkt von dem entstehenden KCNS und nicht umgesetzten $K_3[Cr(NCS)_6]$ zu befreien, wird es nach Abkühlen mit 250 ml 50%-iger Essigsäure behandelt. Der rückständige Brei (p-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$) wird in 500 ml Äthanol gelöst und rasch zu den Umsetzungsreaktionen verwendet.

Je 10 ml von dieser Stammlösung enthalten annähernd 2 mMol para-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(\text{para Phenetidin})_2]$.

Amin. $H[Cr(NCS)_4(\text{para-Phenetidin})_2]$ -Verbindungen.

Allgemeine Darstellungsmethode. Je 10 mMol Amin werden mit 10 ml konz. HCl behandelt und das Chlorhydrat in 80–100 ml Wasser gelöst. Diese saure Flüssigkeit wird mit 10 ml p-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$ -Stammlösung tropfenweise versetzt. Nach 15–30 Min. wird die ausgeschiedene kristalline Masse auf einer Nutsche abgesaugt, 3–4 mal mit wenig Wasser gewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die Formeln, die berechnete Molekulargewichte, die Ausbeuten, die Charakterisierung, die Löslichkeit in Wasser und die chemischen Analysendaten der 13 neuen Komplexsalze sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodometrischem Wege, der Thiocyanengehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt.

Die Löslichkeit der Substanzen in Wasser bei Zimmertemperatur ($21\text{--}22^\circ\text{C}$) wurde jodometrisch bestimmt.

Spektrophotometrische Untersuchungen. Die Lichtabsorption von p-Phenetidin $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$ wurde im Vergleich mit der von p-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ in 96 proz. Methanol gemessen. Die Absorptionsspektren zeigen 4 Maxima (Tabelle 2).

Der Vergleich der Spektren dieser Verbindungen zeigt, dass beim Austausch von 2 NH_3 -Gruppen im Reineckeat-ion gegen aromatische Amine, die erste Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen verschoben ist.

Das Ultrarotspektrum des p-Phenetidinsalzes wurde als KBr-Presslinge mit einem UR 10 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen.

Die wichtigsten Spektraldaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Neue Heineckesaiz-Analoga mit p-Phenetidin

Nr.	Verbindung	Mol. Gew. ber.	Ausbeute in g (% d. Th)	Charakteristik	Löslichkeit Mol/Lit.	Analyse	
						Ber.	Gef.
1	Diäthylamin.H Rein	632,8	1,0 77	rotviolette, dünne Prismen	$1,64 \cdot 10^{-3}$ Cr S	8,22 20,23	8,32 20,44
2	Pyridin. H Rein	638,7	1,14 88	Unregelmässige, rotviolette Platten	$1,01 \cdot 10^{-3}$ S	20,04	20,21
3	Chinolein. H Rein	688,8	1,20 90	Rotviolette Tafeln	$9,9 \cdot 10^{-4}$ Cr S	7,55 18,58	7,57 18,66
4	Dipyridyl. H Rein	715,8	1,31 94	Unregelmässige, rotviolette Platten	$6,6 \cdot 10^{-4}$ Cr S	7,22 17,88	7,32 18,02
5	Brucin. H Rein	954,1	2,0 88,7	Dicke, rotviolette Tafeln	$8,3 \cdot 10^{-4}$ Cr S	5,44 13,42	5,55 13,50
6	Cinchonin. H Rein	854,0	1,25 70,6	Rotviolette, dünne Tafeln	$1,3 \cdot 10^{-3}$ Cr S	6,09 14,99	6,17 15,20
7	Chinidin. H Rein	884	2,1 87	Rotviolette Prismen	$3,3 \cdot 10^{-4}$ Cr S	5,88 14,48	5,73 14,29
8	Codein. H Rein	859	1,5 98	Rotviolette, dünne Platten	$9,9 \cdot 10^{-4}$ Cr S	6,05 13,35	6,23 13,60
9	Rivanol. H Rein	812,9	1,3 86	Goldgelbe Platten	$6,9 \cdot 10^{-4}$ Cr S	6,39 15,74	6,48 15,83
10	Sparteïn. H Rein	794	1,0 73	Dünne, rotviolette Prismen	$1,14 \cdot 10^{-3}$ Cr S	6,55 16,22	6,49 15,99
11	Papaverin. H Rein	899	0,98 93	Rotviolette, dünne Platten	$1,16 \cdot 10^{-3}$ Cr S	5,78 14,23	5,83 14,19
12	Tripaflavin. H Rein	782,9	1,4 92	Hell rubinrote Platten	$9,87 \cdot 10^{-4}$ Cr S	6,65 16,35	6,65 16,28
13	Piperazin. H Rein	645,7	1,16 91	Rotviole, dünne Tafen	$1,47 \cdot 10^{-3}$ Cr S	8,05 19,8	8,08 19,77

H Rein = H[Cr(p-Phenetidi)₂(NCS)₄]

Tabelle 2

UV-Spektraldaten von p-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ und p-Phenetidin.
 $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]_4$

Nr.	Verbindung	$\lambda_1, m\mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2, m\mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3, m\mu^t$	$\log \epsilon_3$	$\lambda_4, m\mu$	$\log \epsilon_4$	$\lambda_5, m\mu$	$\log \epsilon_5$
1	p-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$	525	2,06			395	1,97	308	4,32	235	4,51
2	Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$	535	215	420	1,90	380	2,10	310	4,35	235	4,53

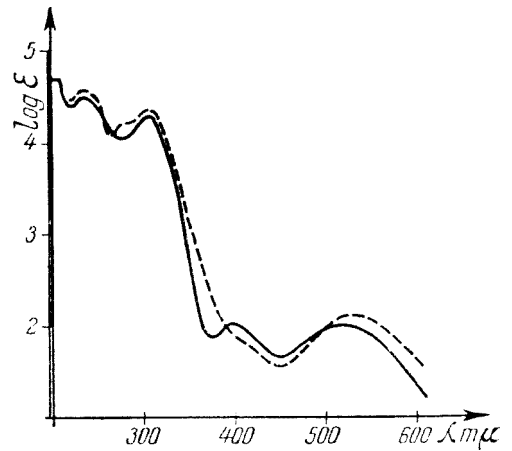
„t“ = wenig ausgedrückter Inflexionspunkt

Tabelle 3

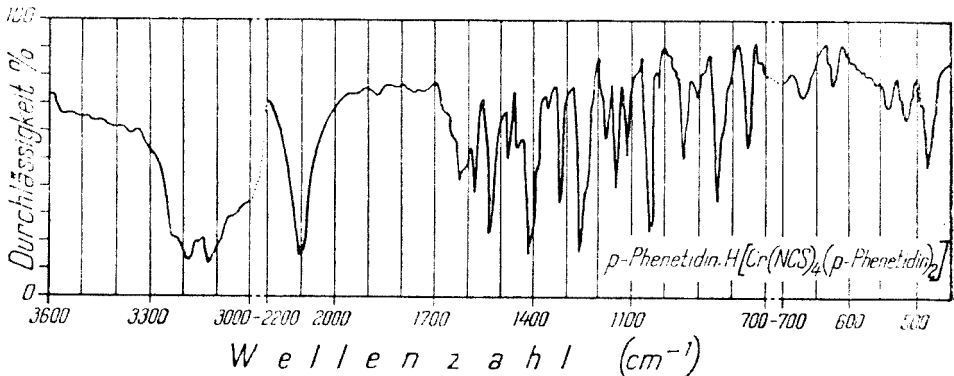
Einige charakteristische IR-Absorptionsbanden der p-Phenetidin
 $H[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$

ν_{N-N}	3195 s
	3115 s
$\nu_{C\equiv N}$	2099–2105 ss
$\delta_s NH_2$	1575 s
	1530 s
$\delta_a NH_2$	1115 s s
ν_{C-N}	960 s s
γ_{NH_2}	835 s
ν_{C-S}	765 s s

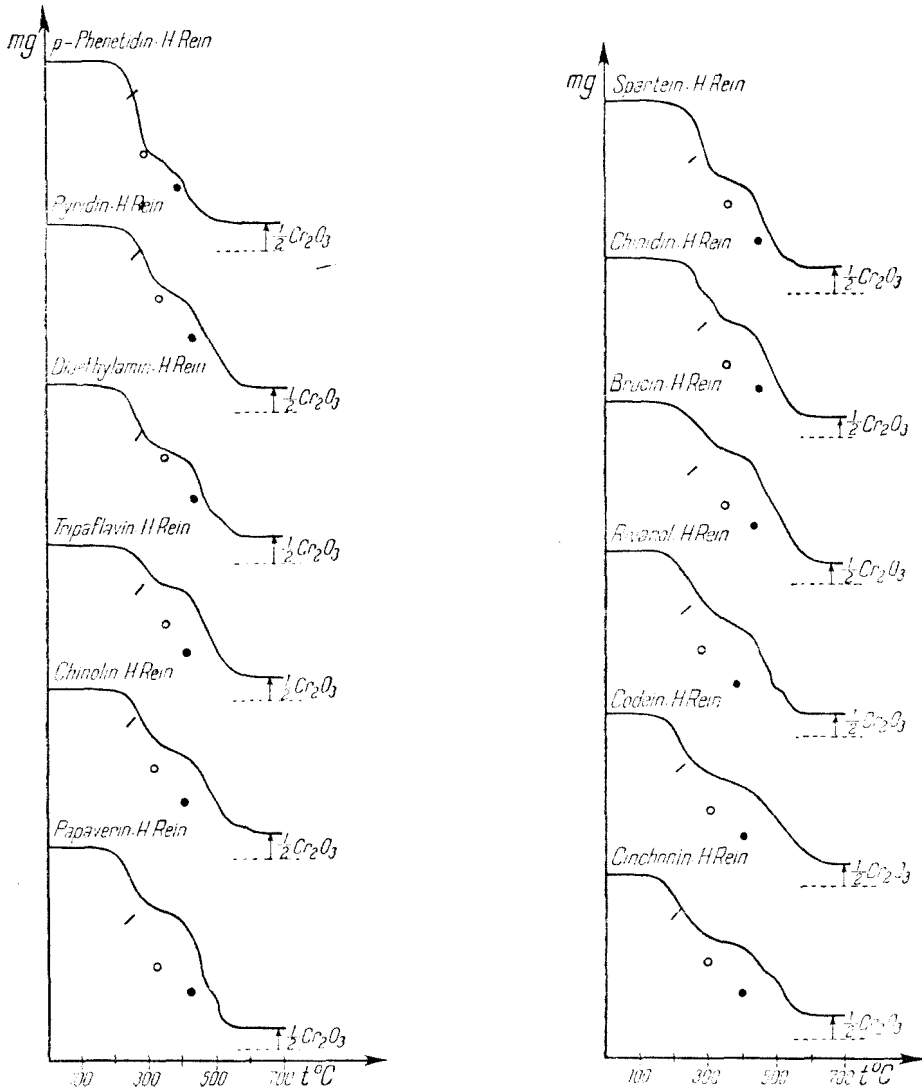
„s“ stark, „ss“ – sehr stark



— A b b. 1. Absorptionsspektren von:
 p-Anisidin. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$,
 ... p-Phenetidin. $H[Cr(p\text{-Phenetidin})_2(NCS)_4]$ —



A b b. 2. Ultraspektrum von p-Phenetidin. $H[Cr(p\text{-Phenetidin})_2(NCS)_4]$.



A b b. 3. und 4. Thermogravimetrische Kurven von einigen Amin. $H[Cr(p\text{-Phenetidin})_2(NCS)_4]$ -Verbindungen.

„/“ die berechnete Menge von $H[Cr(p\text{-Phenetidin})_2(NCS)_4]$,

„o“ die berechnete Menge von $Cr(NCS)_3 \cdot p\text{-Phenetidin}$,

„●“ die berechnete Menge von $Cr(NCS)_3$,

„I“ die gefundene Menge von Cr_2O_3 ,

$H\text{ Rein}' = H[Cr(p\text{-Phenetidin})_2(NCS)_4]$.

Von Chamberlain und Bailar [57], sowie von Fujita und Mitarbeitern [6] wurde festgestellt, dass die $\nu_{C\equiv N}$ und ν_{C-S} Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-Gruppe bei den Rhodanato-chrom(III)-komplexen, wie z.B. $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$ um 2060–2080 cm^{-1} , bzw. um 730–750 cm^{-1} auftreten. Bei unserer rhodanilatähnlicher Verbindung erscheinen die $\nu_{C\equiv N}$ Frequenzen bei 2095–2105 cm^{-1} und die ν_{C-S} Frequenzen bei 765 cm^{-1} . Diese Erscheinung ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Cr-NCS-Bindung.

In diesem Spektrogramm liegen ν_{N-H} Valenzschwingungsfrequenzen bei 3195 und 3115 cm^{-1} . (Die Verschiebung gegen das freie, nicht-kordinierte p-Phenetidin um 150–200 cm^{-1} .)

Die Cr-N (Amin)-Bindung hat also kovalenten Charakter.

DIE THERMOGRAVIMETRISCHEN MESSUNGEN wurden mit einer üblichen Thermowaage, mit einer Heizungsgeschwindigkeit von 10°/Min. durchgeführt. Es wurden annähernd 100–110 mg der Substanzen zur Pyrolyse verwendet. Die thermogravimetrischen Kurven von 12 Substanzen sind in den Abb. 3–4 dargestellt.

Wie aus den Thermogrammen hervorgeht, stehen die zweiten und dritten Knickpunkte der Kurven mit den berechneten $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, Phenetidin- und $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ -Mengen nur bei 3 flüchtigeren Aminderivaten in Einklang. Es wurden erhebliche Abweichungen bei den Alkaloidderivaten beobachtet.

(Eingegangen am 22. Januar 1968)

LITERATUR

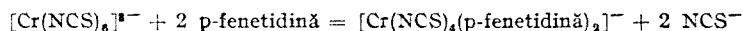
1. I. Gănescu, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **12** (1), 103 (1967).
2. I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Revue roum. Chim.*, **12** (4) 395 (1967).
3. P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Budapestinensis de R. Eötvös nom., Sect. chim.*, **4**, 37 (1962).
4. G. Boda, Cs Várhelyi und J. Mostis, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **10**, (2) 63 (1965).
5. M. Chamberlain und J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).
6. Y. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956)

CONTRIBUȚII LA CHIMIA IONULUI HEXATIOCIANATO-CROMIC (IX)

Noi analogi ai rodanilatului obținuți cu para-fenetidină

(Rezumat)

Continuând studiul reacțiilor de substituție al $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ cu amine aromatice având valori de $\text{pK} = 9 - 15$, se descrie în lucrarea de față un anion nou complex, tetratiocianato-di-parafenetidin-cromiat, format conform ecuației:



S-au obținut 13 derivați de tipul Amină. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenetidină})_2]$ cu amine aromatice, heterociclice și cu alcaolizi (Vezi tabelul 1).

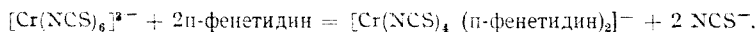
Din datele spectroscopice în UV și IR s-au tras concluzii referitoare la structura acestor compuși. Cu ajutorul analizei termogravimetrice s-au determinat domeniile de stabilitate termică și s-au pus în evidență — în cazul unor amine mai volatile (din sfera exterioară de coordinare) — $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, fenetidină și $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, produși intermediari de descompunere la piroliză (vezi fig. 3 și 4).

К ХИМИИ ГЕКСАТНОЦИАНАТОХРОМОВОГО ИОНА (IX)

Новые аналоги роданилата, полученные с пара-фенетидином

(Резюме)

Продолжая исследование реакций замещения $K_3[Cr(NCS)_6]$ ароматическими аминами, имеющими значения $pK = 9-15$, авторы описывают в данной работе новый комплексный анион, тетратноцианато-ди-пара-фенетидин-хромат, образованный по уравнению:



Получено 13 производных типа аминов $H[Cr(NCS)_4(\text{п-фенетидин})_2]$ с ароматическими и гетероциклическими аминами и с алкалоидами (см. таблицу 1).

Из спектроскопических данных в УФ и ИК областях сделаны выводы о структуре этих соединений по сравнению с соответствующими референкатами (см. таблицы 2 и 3).

При помощи термогравиметрического анализа определены области термической устойчивости и выявлены — в случае некоторых более летучих аминов (из внешней сферы координации) — $Cr(NCS)_3$, фенетидин и $Cr(NCS)_3$ — промежуточные продукты при пиролизе (см. рис. 3 и 4).

SEPARAREA LANTANULUI DE URANIU PRIN METODA ELECTROFOREZEI PE HÎRTIE

de

MINERVA TOMUȘ și MARIA TOTAN

Metoda electroforezei pe hîrtie a fost aplicată în ultimul timp cu succes atît la studiul formării compușilor complecși cît și la separarea unor elemente. Astfel sînt cunoscute lucrările de determinare a constantelor de stabilitate pe această cale pentru complecșii citrici ai Am și Cm [1], a tartraților de Eu, Pm, Am și Cm [2], a oxalo-wolframaților [3], precum și a unor elemente bivalente în mediu de acid acetic [4].

În lucrarea de față s-a urmărit separarea La^{3+} de UO_2^{2+} în mediu de acid acetic iar pe baza rezultatelor experimentale obținute s-au calculat constantele de stabilitate a compușilor formați.

Modul de lucru. Experiențele au fost efectuate cu ajutorul unei instalații de electroforeză în care banda de hîrtie este așezată orizontal între două plăci de sticlă, iar prin corpul aparatului circulă în permanență apă termosta ată la 20°C . Ca electrolit de migrare s-a folosit acidul acetic 0,5 M în domeniul de pH = 1-7 realizat prin adaus de NaOH, la o forță ionică $\sim 0,2$. S-au folosit benzi de hîrtie Whatman nr. 4 de 38×2 cm, îmbibate în tampon acetic de un anumit pH. Cu ajutorul unei micropipete s-a depus pe centrul hîrtiei UO_2^{2+} și $^{140}\text{La}^{3+}$ radioactiv. Experiențele s-au efectuat la o diferență de potențial de 550 V și 5 mA, timp de 30 de minute. Deplasarea La^{3+} s-a urmărit radiometric în raport cu poziția glucozei depusă simultan cu preparatul radioactiv iar UO_2^{2+} s-a revelat cu ferocianură de potasiu.

Interpretarea rezultatelor. În urma prelucrării electrocromatogramelor, mobili tățile electroforetice (u) au fost calculate cu ajutorul relației lui H. G. K u n k e l și A. T i s e l i u s [5], iar valorile obținute s-au reprezentat grafic în funcție de pH-ul soluției tampon (fig. 1).

Aspectul curbelor în formă de „S” este o dovadă a formării unor compuși între ionii studiați și acidul acetic. Din fig. 1 se vede că separarea optimă a celor doi componenți se realizează la pH = 4. În aceste condiții lantanul se deplasează spre catod iar uranul spre anod, distanțarea lor pe hîrtia cromatografică fiind de 5,5 cm, fapt relevat în fig. 2.

Pe baza datelor experimentale s-a trecut la calculul constantei de stabilitate a compusului $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^\circ$. Valoarea pH-ului optim de formare s-a determinat grafic din curba de dependență $\log \frac{u - u_{\text{La}^{3+}}}{u_{\text{LaAc}_3} - u}$ în funcție de pH, redată în fig. 3.

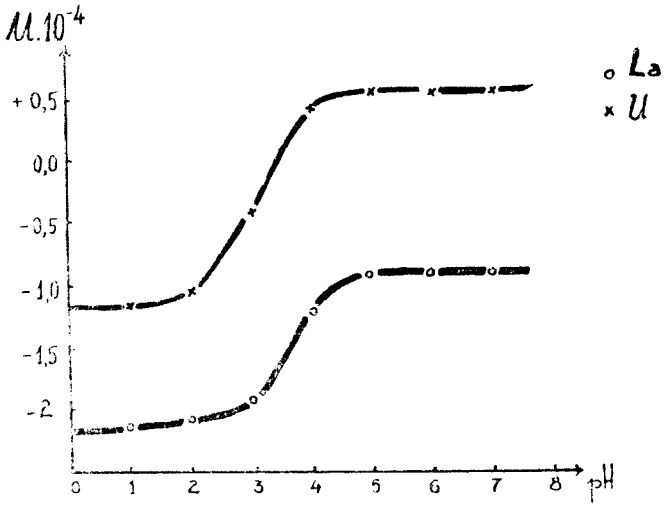


Fig. 1.

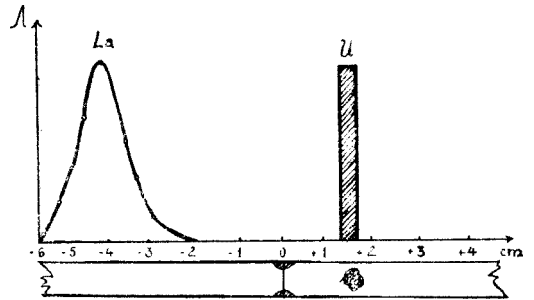


Fig. 2.

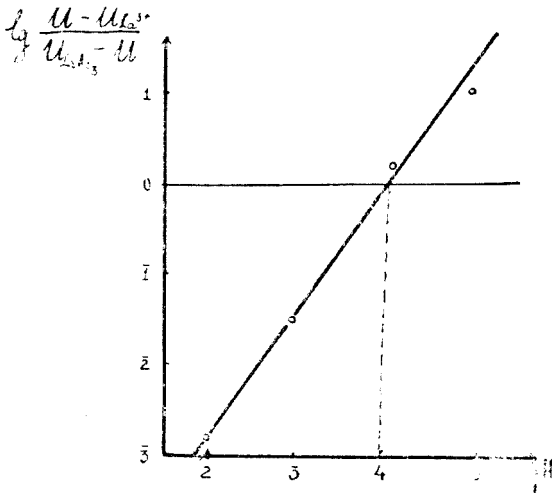


Fig. 3.

Metoda de calcul este descrisă în lucrarea [4] iar valorile constantei de stabilitate și de nestabilitate a acetatului de lantan sînt prezentate în tabelul 1, ele fiind în concordanță cu valorile găsite de A. S o n e s s o n [6] prin alte metode de cercetare.

Tabel 1

Compusul studiat	Metoda folosită	Constanta de stabilitate		Constanta de nestabilitate
		Lg β_3	β_3	
[La(CH ₃ COO) ₃]	Electroforeză	2,97	1,07 · 10 ⁸	9,34 · 10 ⁻⁴

Concluzii. S-a studiat pentru prima dată prin metoda electroforezei pe hîrtie formarea compusului [La(CH₃COO)₃]^o. Calculul constantei de stabilitate ne-a condus la valoarea numerică lg $\beta_3 = 2,97$. Totodată s-a calculat constanta de nestabilitate a cărei valoare este $K = 9,34 \cdot 10^{-4}$.

S-au calculat mobilitățile electroforetice ale ionilor La³⁺ și UO₂²⁺ în mediu de acid acetic 0,5 M, la diferite valori de pH, folosind izotopul radioactiv al lantanului 140.

Urmărindu-se posibilitatea separării celor două elemente prin această metodă, s-a stabilit că în condițiile experimentale descrise, ele se separă bine la toate valorile de pH, dar condițiile optime de separare se obțin la pH = 4.

Pe baza acestor rezultate metoda electroforezei pe hîrtie poate fi utilizată cu succes la separarea La³⁺ de UO₂²⁺ în mediu de acid acetic durată, unei experiențe fiind de 30 minute.

(Intrat în redacție la 5 februarie 1968)

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

1. Gh. Marcu, K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (1), 15(1966).
2. Gh. Marcu, K. Samochocka, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **10** (2) 71 (1965).
3. Gh. Marcu, Anal. Univ. București, Ser. științele naturii (Chimie) **14**, 9 (1965).
4. Gh. Marcu Al. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12** (2) 11 (1967).
5. H. G. Kunkel, A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).
6. A. Sonesson, Acta Chem., Scand. **12**, 165 (1958).

ОТДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА ОТ УРАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА НА БУМАГЕ

(Резюме)

Впервые изучено методом электрофореза на бумаге образование соединения [La(CH₃COO)₃]^o. Вычисление константы устойчивости привело к численному значению lg $\beta = 2,97$.

Вычислены электрофоретические подвижности ионов La³⁺ и UO₂²⁺ в среде уксусной кислоты 0,5 M, при различных значениях pH, используя радиоактивный изотоп лантана —140.

На основе полученных результатов установлено, что метод электрофореза на бумаге можно успешно использовать при отделении La³⁺ от UO₂²⁺ в среде уксусной кислоты. Длительность одного опыта: 30 минут.

SEPARATION OF LANTHANUM FROM URANIUM USING THE PAPER
ELECTROPHORESIS

(S u m m a r y)

It is for the first time that the formation of the compounds $[\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^0$ has been studied by method of paper electrophoresis. The calculation of the stability constant yielded $\lg \beta = 2.97$. The authors calculated the electrophoretic mobilities of the La^{3+} and UO_2^{2+} ions in 0.5 M acetic acid medium at different pH values using lanthanum -140 radioactive isotope.

On the basis of the obtained results it has been established that the method of paper electrophoresis may be successfully applied for the separation of La^{3+} from UO_2^{2+} in acetic acid medium. The experiment lasted 30 minutes.

SUR L'ISOMÉRIE SYN-ANTI DE LA 5-CHLORO-2,4'-DIAMINO-BENZO-PHÉNONE-OXIME

par

CECILIA ANGHEL, IOAN ZSAKÓ et MAȚA KNEJEV

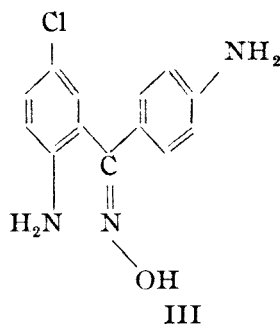
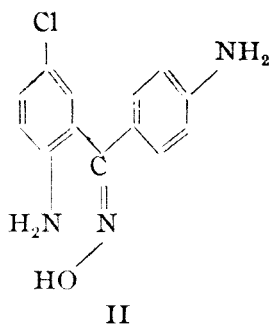
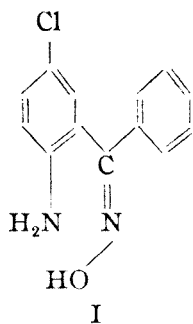
Le but de cette note est d'établir l'existence des isomères syn et anti dans le cas du 5-chloro-2,4'-diaminobenzophénone-oxime.

En vue d'élucider ce problème on a utilisé une indication de A. H. Blatt [1], qui avait étudié l'effet chimique de certaines ortho-hydroxi- et ortho-amino-benzophénone-oximes avec et sans pont d'hydrogène. Cet auteur différencie les oximes avec et sans pont d'hydrogène, par les deux méthodes chimiques suivantes:

1. Transformation d'isomère anti en isomère syn par ébullition avec des alcalis concentrés, et

2. Obtention d'un complexe avec l'acétate cuivrique, formé seulement par les oximes avec pont d'hydrogène.

Dans le cas de nos composés, la réaction d'oximation de la 5-Cl-2,4'-diaminobenzophénone (obtenue par I. Tănăsescu [3]), en différentes conditions de température, donne deux dérivés: l'un avec p.f. 203°, l'autre avec p.f. 169—173°C. L'analyse élémentaire de ces deux composés donne le même résultat. On peut ainsi supposer que nous avons les deux isomères II et III:

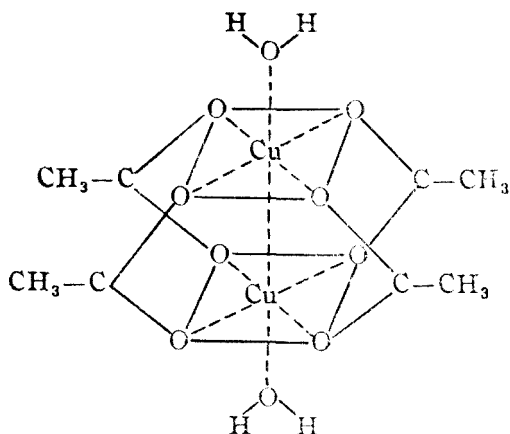


En vue de les différencier en dérivés syn et anti, nous avons appliqué les deux procédés utilisés par Blatt, c'est-à-dire l'ébullition avec alcalis concentrés et l'obtention des complexes avec l'acétate cuivrique. L'analyse élémentaire de l'azote

indique l'identité de ces deux formes (β)syn- (α) anti en même temps que l'épreuve des mélanges de l'oxime (β) syn (III), or celle obtenue par l'ébullition de l'oxime (α) anti(II) avec des alcalis concentrés, ne donne aucune dépression. Ces faits sont en faveur de notre supposition.

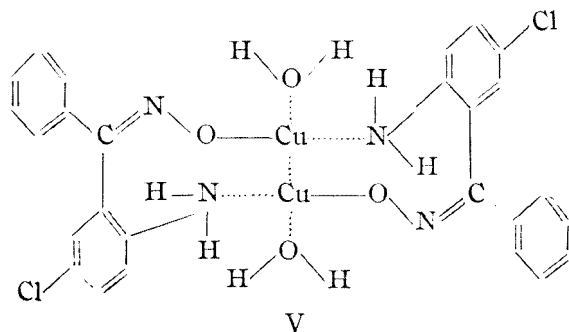
En ce qui concerne la deuxième méthode, nous devons souligner que Blatt a mis en évidence la formation d'un complexe cuivrique, observant uniquement l'apparition d'une coloration. Nous avons essayé d'établir non seulement la formation, mais aussi la composition du complexe et d'énoncer une hypothèse relative à la structure de ce complexe. Dans le but d'avoir des indications plus utiles dans ce sens, on a travaillé au préalable sur une oxime connue de la littérature comme étant certainement de la forme anti- [2], à savoir sur celle de l' α (anti)-5-Cl-2-aminobenzophénone (I).

On sait que l'acétate cuivrique est à l'état solide de la structure binucléaire [3] et cette structure est maintenue probablement dans certains dissolvants non-aqueux. Ainsi, dans ces dissolvants les molécules d'acétate sont présentes sous la forme IV.



En présence de l'eau ce complexe se décompose, mais en l'absence de l'eau les groupes acétiques peuvent être remplacés par différents liants organiques bidentés, avec la conservation de la structure binucléaire. Dans ces conditions on obtient fréquemment un complexe jaune. Vu que la formation d'un complexe a été signalée, dans le cas des oximes avec et sans pont d'hydrogène, seulement sous la forme anti, on peut supposer qu'il s'agit aussi maintenant de la formation d'un complexe binucléaire par le remplacement des quatre groupes acétiques par une molécule d'oxime chacun. On peut soupçonner ainsi la formation d'un complexe binucléaire

analogue à l'acétate cuivrique. Une des sections principales de ce complexe peut être donnée schématiquement dans le cas du composé I sous la forme V.



On peut aisément voir que la clôture du cycle chélatique n'est pas possible dans le cas de la forme syn-, pour des motifs de nature stérique.

Dans le cas des deux formes de la 5-Cl-2,4'-diamino-benzophénone-oxime il doit exister une situation analogue concernant la possibilité de la formation des complexes cuivriques binucléaires. En principe il doit exister ainsi la possibilité de distinguer les formes anti et syn conformément à cette réaction. Mais la question est compliquée dans ce cas puisque les composés mentionnés peuvent jouer probablement le rôle de liants tridentés. Au surplus, la molécule contenant deux groupes aminiques aromatiques sur deux cycles benzéniques différents, on ne peut pas exclure non plus la possibilité de la formation des complexes correspondant au rapport de combinaison 1 : 1 (probablement de la structure polymère), comme on l'a présumé pour les divers dérivés benzidiniques [4].

Conformément à ce qui a été dit ci-dessus, on a fait un essai pour donner de nouvelles preuves en faveur de l'hypothèse que les deux composés susmentionnés sont vraiment les deux formes isomères de la 5-Cl-2,4'-diaminobenzophénone-oxime. Dans ce but on a fait d'abord une étude photolorimétrique comparative des 3 systèmes acétate cuivrique-oxime, notamment avec les oximes I, II et III. On a tracé, à l'aide d'un photolorimètre FEK, les courbes Job pour la concentration globale de 10^{-2} M en méthanol absolu. On a utilisé un filtre bleu avec la longueur d'onde efficace entre 430—520 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans la fig. 1. Cette figure montre l'extinction des solutions en fonction de la „fraction molaire” du cuivre x, en considérant que x est le rapport entre la concentration analytique de l'acétate cuivrique et la concentration totale (c'est-à-dire la concentration analytique de l'acétate cuivrique, plus la concentration analytique de l'oxime utilisée).

D'après cette figure on obtient un maximum d'extinction au rapport molaire Cu : oxime = 1 : 2 dans le cas du composé I, en concordance avec les données de Prichard [6] et avec l'hypothèse de la formation d'un complexe binucléaire. Au composé II on observe le maximum au rapport molaire 1 : 1, mais on voit clairement à l'allure de la courbe qu'au rapport molaire 1 : 2 il se forme aussi un complexe avec un coefficient d'extinction moindre. Dans le cas du composé III il y a de même un maximum d'extinction pour le rapport molaire 1 : 1, comme dans le système précédent, mais l'épaule caractéristique de la courbe II ne se montre plus.

L'allure de ces deux dernières courbes peut être interprétée de la façon suivante: dans le cas des deux formes est possible la formation des complexes de rapport

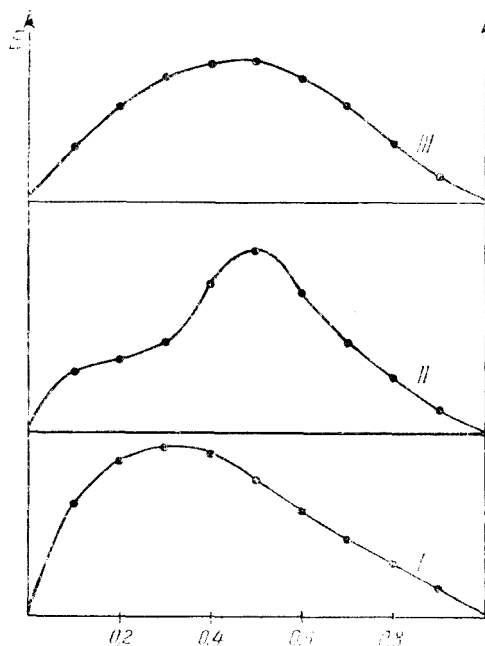


Fig. 1. Les courbes Job (déviations de l'additivité) pour les systèmes acétate cuivrique-oximes respectivement (I II III) en méthanol absolu.

molaire 1 : 1, analogues aux complexes qui se forment avec les dérivés benzidiniques dans des conditions similaires. Ces complexes sont probablement de nature polymère, formés aux dépens des deux groupes aminiques. Mais, dans le cas de la forme anti, il y a possibilité de chélatation, laquelle mène à la formation du complexe binucléaire, correspondant au rapport de combinaison 1 : 2. Ainsi, dans un

excès de liant se forme ce complexe menant à l'apparition de l'épaule sur la courbe du composé II.

En vue de vérifier la justesse de l'hypothèse ci-dessus, on a fait une étude spectrophotométrique de ces systèmes dans le domaine visible et UV. À l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann on a enregistré les courbes absorption - longueur d'onde. La figure 2 montre les résultats obtenus. Dans la figure 2 sont représentées les courbes obtenues pour les liants dans des solutions fortement étendues. On voit que les courbes correspondant aux composés II et III sont pratiquement identiques, tandis que celle du composé I est différente.

Dans les figures 2.b, 2.c et 2.d sont données 5 courbes pour chacune. Celles de la fig. 2.b se réclament du système acétate cuivrique oxime I. Les figures 2.c et 2.d se réfèrent aux systèmes analogues, contenant respectivement les oximes II, et III. Les courbes 1 se rapportent à l'acétate cuivrique dans une solution méthanolique de la même concentration que l'acétate cuivrique dans le cas précédent. Quant aux courbes 3, on les a obtenues aussi avec le liant pur, mais en solutions 3 fois plus concentrées. Les courbes 4 se rapportent aux mélanges d'acétate cuivrique et d'oxime, dans un rapport molaire 1 : 1. La concentration des composants est celle correspondant aux courbes 1 et 2. Ainsi, en l'absence de la formation de complexe, la courbe 4 devait être

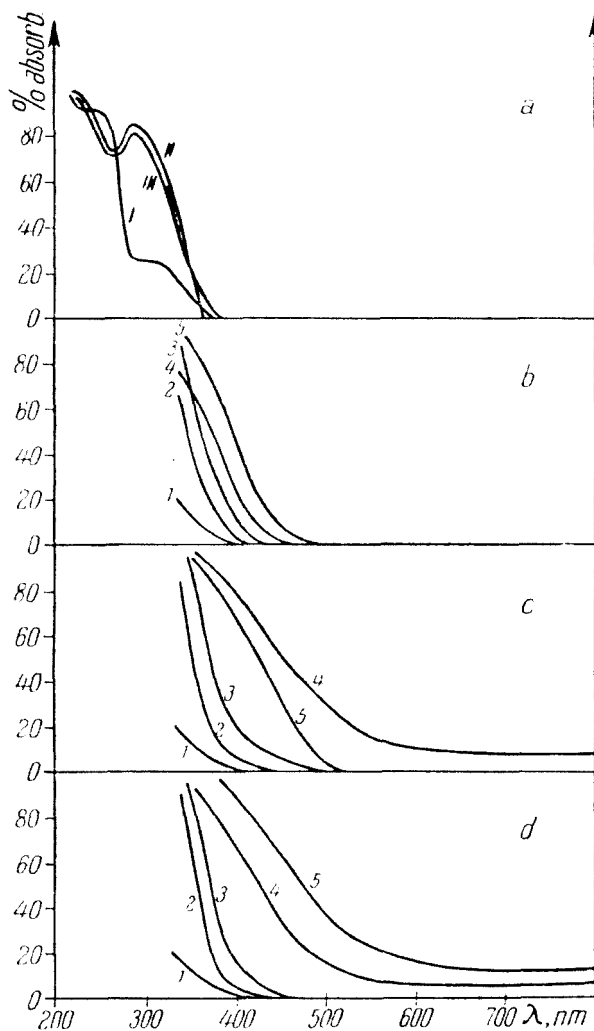


Fig. 2. Spectres d'absorption en visible et UV.
 a - oximes I, II et III; b - système acétate cuivrique - oxime I; c - acétate cuivrique-oxime II; d - acétate cuivrique-oxime III.
 1 - acétate cuivrique; 2 - oxime, de même concentration; 3 - oxime, à concentration 3 fois plus grande; 4 - mélange acétate cuivrique-oxime (1:1); 5 - mélange acétate cuivrique-oxime (1:3)

la somme des courbes 1 et 2. Pareillement les courbes 5 se réfèrent au mélange acétate cuivrique — oxime, mais dans ce cas le rapport molaire est 1 : 3, c'est-à-dire que ce mélange contient le total des composés dissous dans les solutions, lesquelles donnent les courbes 1 et 3.

On peut observer que le composé I forme un seul complexe, sans égard au rapport des concentrations. Les courbes 4 et 5 présentent la même allure, on peut observer seulement un déplacement parallèle de la courbe vers les extinctions plus grandes, dans le cas de la courbe 5. Ce déplacement de la courbe est dû au déplacement de l'équilibre provoqué par la présence d'un excès de liant.

Dans le cas du composé II l'allure des courbes 4 et 5 est nettement différente, en concordance parfaite avec notre hypothèse concernant la formation des deux complexes, de nature différente, en fonction du rapport des concentrations des composants. Au rapport 1 : 1 on observe une absorption considérable dans tout le domaine visible à l'encontre du composé I, qui n'absorbe dans le domaine visible que dans le rouge et dans le bleu. Au rapport : 1 : 3 le tableau est complètement différent. Il ne se produit pas un simple déplacement de la courbe, mais on constate l'apparition d'une courbe totalement différente de la précédente et qui ressemble à la courbe obtenue avec le composé I. Les valeurs d'extinction baissent, au lieu d'augmenter. Cela plaide pour la formation d'un complexe d'autre type que celui qui se forme au rapport 1 : 1.

Dans le cas du composé III l'allure des deux courbes est de nouveau la même. On peut observer seulement une augmentation des valeurs de l'extinction avec l'accroissement de l'excès de liant. La forme de ces courbes ressemble à l'allure de la courbe obtenue avec le composé II rapport molaire 1 : 1 et elle est nettement différente de cela obtenue au composé I, et aussi au composé II, si le rapport molaire était 1 : 3.

Ces résultats sont dans une concordance parfaite avec notre hypothèse susmentionnée. Dans le cas du composé I il s'est formé un seul complexe, dans lequel le rapport de combinaison est 1 : 2. Ce complexe est probablement un complexe binucléaire, contenant des cycles chélatiques. L'apparition des complexes de ce caractère est possible seulement dans le cas d'une configuration anti. Le composé III donne pareillement un seul complexe, avec le rapport de combinaison 1 : 1. Ce complexe est nettement différent du complexe précédent et il est formé, probablement, au compte des deux groupes aminiques liés aux deux cycles benzéniques. Dans ce cas, la formation d'un complexe binucléaire est impossible même en présence d'un excès de liant, dû à la configuration syn, qui ne permet pas la chélation. Enfin, dans le cas du composé II peuvent se former deux complexes de nature différente, en fonction de la composition du système. En présence des quantités moins élevées de liant il se forme un complexe à rapport de combinaison 1 : 1, analogue à ce qui se forme de même avec le composé III (leurs spectres d'absorption sont analogues aussi), c'est-à-dire au compte des groupes aminiques. En présence d'un excès de liant ce complexe cède sa place au complexe ayant le rapport de combinaison 1 : 2. La formation de ce dernier est possible dans ce cas, grâce à la configuration anti. Pour cette interprétation plaide aussi le spectre d'absorption, qui devient dans ce mélange similaire au spectre obtenu avec le composé I.

En conclusion :

Conformément à l'étude photolorimétrique et spectrophotométrique effectuée, on attribue aux composés II et III la structure des dérivés respectivement anti et syn.

(Manuscrit reçu le 17 mars 1968)

BIBLIOGRAPHIE

1. A. H. Blatt, J. Org. Chem. **20**, 591 (1955).
2. L. H. Sternbach, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 475 (1960).
3. J. V. Van Niekert et F. R. L. Shoening, Acta Cryst. **6**, 227, 501, 609, 720 (1953).
4. C. Gh. Macarovici, G. Schmidt et E. Hamburg, Rev. Roumaine Chim. **9**, 51 (1964)
5. I. Tănăsescu et M. Suciū. Bull. Sc. chim. France, **1936**, 1753.
6. J. G. Prichard, G. F. Field, K. Koch, G. Raymond, L. H. Steinbach, V. Toome et S. Traiman, Appl. Spectrosc. **20**, 363 (1966).

DESPRE IZOMERIA SIN—ANTI a 5-CLOR-2,4'-DIAMINO BENZOFENOXIMEI

(R e z u m a t)

S-a presupus că cei doi derivați obținuți prin oximarea 5-Cl-2,4'-diaminobenzofenonei ar fi izomeri sin și anti reprezentați prin formulele II și III. Făcînd un studiu fotocolorimetric și spectrofotometric al formării complexilor de cupru în soluții de metanol absolut se constată următoarele. Oxima III formează un singur complex, corespunzînd la un raport de combinare 1:1. Oxima II formează un complex analog cu acetatul de cupru, dar la un exces de oximă se obține un complex net diferit, în care raportul de combinare este 1 Cu : 2 oxime. Dat fiind că oxima I, cu configurație anti precizată dă un complex cu raport de combinare 1:2, avînd și spectru de absorbție analog cu cel dat de II, se conchide că substanțele II și III corespund întradevăr formulelor propuse.

О СИИ-АНТИ ИЗОМЕРИИ 5-ХЛОП-2,4'-ДИАМИНОБЕНЗОФЕНОКСИМА

(Р е з ю м е)

Предполагалось, что два производных, полученных оксимацией 5-Cl-2,4'-diaminobenzofenona, являются син и анти изомерами, обозначенными формулами II и III. Произведя fotocolorиметрическое и спектрофотометрическое исследование образования комплексов меди в растворе абсолютного метанола, авторы отметили следующее:

Оксим III образует лишь один комплекс, который соответствует отношению комбинирования 1:1. Оксим II образует с уксуснокислой медью аналогичный комплекс, а при избытке оксима получается чётко различный комплекс с отношением комбинирования 1 Cl:2 оксима. Так как оксим I, имеющий установленную конфигурацию анти, даёт комплекс с отношением комбинирования 1:2, имея и спектр поглощения, аналогичный со спектром комплекса, данного II, авторы приходят к выводу, что вещества II и III в самом деле соответствуют предлагаемым формулам.

DESPRE CAUZELE STABILITĂȚII LATEXURILOR SINTETICE

de

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

Latexurile sintetice sînt hidrosoluri concentrate ale diferiților polimeri (pînă la 60% de greutate) stabilizate fie cu ajutorul substanțelor macromoleculare solubile în apă (polialcool vinilic, poliacid acrilic etc.) fie, mai des, al substanțelor tensioactive cu caracter semicolidale (care conțin peste 14 atomi de carbon în catenă). Solubilitatea în mediu apos a acestor substanțe este asigurată de prezența unor grupe ionogene (electroliți coloidali) sau a mai multor grupe polare (emulsionanți neionici).

În privința modului de acționare al stabilizatorului pentru împiedicarea agregării particulelor de polimer, în literatură se mențin diferite accepțiuni care se reduc în esență la două concepții diferite.

Una dintre aceste concepții, susținută de numeroși autori explică stabilitatea latexurilor prin existența unui strat dublu electric pe suprafața particulelor. Ea presupune că apropierea și unirea particulelor din latex — ca și cea a micelilor din hidrosoluri diluate — este împiedicată de o barieră de potențial de natură electrostatică. Această concepție argumentată pe larg în lucrarea monografică a lui S. S. V o i u ț k i [1] se bazează în esență pe următoarele: 1. s-a constatat un paralelism între potențialul electrocinetic și stabilitatea față de electroliți a multor latexuri [2]; 2. latexurile sintetice coagulează de obicei sub acțiunea electroliților, iar pragurile de coagulare corespund deseori regulei S c h u l t z e — H a r d y [2, 3, 4, 5] sau schimbării semnului sarcinii particulelor (serii neregulate); 3. posibilitatea structurării în stratul de adsorbție al latexurilor este considerată exclusă întrucît acoperirea suprafeței de separație cu emulsionant constituie doar 40—70% din cea corespunzătoare saturației [6, 7, 8, 9]

Alți autori, pe baza faptelor experimentale care nu susțin sau contrazic această explicație, atribuie rolul determinant al stabilității, în întregime sau cel puțin parțial, unor factori neelectrostatici, și anume proprietăților mecanice ale straturilor de adsorbție structurate.

M u n r o și S e x s m i t h [10] urmărind comparativ influența concentrației NaCl asupra mobilității electroforetice și asupra coagulării latexurilor stabilizate cu emulsionanți anionici, cationici și neionici, constată un paralelism între cele două influențe doar în cazul stabilizatorilor anionici folosiți. Se trage concluzia că numai stabilitatea latexurilor cu particule negative se datorește repulsiilor electrostatice,

în timp ce la celelalte latexuri intervin alți factori. La concluzii asemănătoare ajung S. A. Selivanovski și N. M. Erșova [11] observând că latexurile stabilizate cu emulsionanți neionici — spre deosebire de cele obținute cu electroliți coloidal — nu coagulează sub influența electroliților. Autorii consideră că în lipsa sarcinilor electrice stabilitatea particulelor este condiționată de proprietățile mecanice ale stratului de adsorbție. E. M. Alexandrova și P. V. Mocialov [12] studiind influența electroliților asupra latexurilor stabilizate cu neal au constatat că reducerea potențialului pînă la 10—15 mV, în prezența cationilor monovalenți nu este însoțită de coagulare. Autorii pun în evidență totodată semnele structurării în soluții apoase de neal. Pe baza acestor fapte se ajunge la concluzia că stabilitatea latexurilor, analog cu cea a emulsiilor și spumelor concentrate, depinde în mare măsură de însușirile mecanice ale stratului de adsorbție structurat. Inportanța structurării stabilizatorului pentru obținerea spumelor și emulsiilor concentrate a fost arătată de cercetările lui Rehbinde și Trapeznikov [13]. S-a stabilit că prin mărirea concentrației superficiale a stabilizatorului efectul de stabilizare crește paralel cu viscozitatea și rezistența mecanică a stratului protector, atingînd valoarea maximă în preajma saturării suprafeței. Eficiența mai redusă a stratului de adsorbție saturat este explicată prin rigiditatea excesivă a acestuia. Acțiunea stabilizatoare a straturilor structurate, după formularea autorilor, constă în următoarele: în urma viscozității și rezistenței mecanice ridicate a gelurilor bidimensionale superficiale, viteza subțierii stratului de lichid interparticular este atît de mică, încît împiedică agregarea particulelor ajunse în apropiere.

Studiul comparativ al stabilității latexurilor și emulsiilor pe de o parte, și a însușirii stabilizatorilor în soluție apoasă pe de altă parte, a arătat că [14, 15] capacitatea de stabilizare este în strînsă legătură cu tendința de coloidizare, respectiv cu tendința de structurare a emulsionantului, și că paralelismul între potențialul și stabilitatea latexurilor lipsește în cazul cînd stabilizatorii își mențin solubilitatea în apă și în prezența electroliților.

Neiman și colaboratorii [16, 17, 18, 19, 20, 21] au cercetat multilateral coagularea diferitelor latexuri de cauciu sintetic. Ei au stabilit [17, 19] lipsa paralelismului între potențialul ζ și stabilitatea latexului chiar în cazul folosirii nealului în calitate de emulsionant. În timp ce mobilitatea electroforetică rămîne practic constantă, stabilitatea latexului crește, cu mărirea gradului de saturare a suprafeței, între 20 și 100 %. Pe baza rezultatelor obținute, precum și a analizei sistematice a datelor și interpretărilor existente în literatură [17, 18, 19] autorii arată că potențialul electrocinetic nu poate fi unicul criteriu al stabilității latexurilor. Totodată autorii constată că la latexurile adsorbțiv nesaturate, curbele de coagulare constau dintr-o porțiune ascendentă (etapa I) și una constantă (etapa II) și că pentru prima etapă se verifică regula Schultze-Hardy. Punctele de vedere uzuale care exclud posibilitatea structurării în straturi de adsorbție nesaturate și consideră regula Schultze-Hardy drept criteriu al dominării factorului ionic, au obligat autorii să accepte parțial concepția electrostatică pentru interpretarea faptelor semnalate. Se presupune astfel că trecerea în etapa II în așa-numitul punct „a” (la momentul t_c) corespunde saturării suprafeței în cursul coagulării, cauzată de reducerea suprafeței în urma formării agregatelor primare și se admite că prima etapă a coagulării latexurilor adsorbțiv nesaturate corespunde agregării cauzate de micșorarea potențialului ζ . Oprirea coagulării în etapa II este atribuită apariției, în momentul saturării, a unei noi bariere de potențial legată de proprietățile mecanice ale stratului de adsorbție structurat.

Discuție. Ni s-a părut că divergențele existente în concepțiile privind cauzele stabilității latexurilor se datoresc în mare parte unor inconsecvențe de interpretare, folosirii unor criterii neconcludente drept argument în favoarea uneia sau alteia din accepțiuni. Lucrarea noastră are drept scop să contribuie la elucidarea acestor divergențe prin analizarea datelor existente în literatură, precum și a datelor experimentale proprii. Confruntarea materialului factual și a interpretărilor permite formularea următoarelor considerațiuni.

1. Principalul argument al concepției electrostatice, paralelismul între potențialul ζ și stabilitatea latexurilor nu poate constitui o dovadă în privința cauzelor stabilității latexurilor. Este posibil ca prezența sarcinilor să fie necesară numai pentru asigurarea hidrofilizării suprafeței particulelor, fără să fie cauza evitării coagulării. Oricare ar fi cauzele stabilității, hidrofobizarea suprafeței particulelor duce inevitabil la pierderea ei, la separarea particulelor insolubile și hidrofobe într-o fază nouă. Astfel, nu este admisă ignorarea posibilității ca potențialul să fie doar cauza hidratării suprafeței, care la rândul ei în mod cert este o condiție necesară a stabilității. Faptul că paralelismul lipsește la latexurile a căror emulsionanți (ionici sau neionici) își păstrează solubilitatea și în prezența sărurilor [10, 11, 14], servesc drept indiciu în favoarea posibilității ca rolul potențialului ζ să fie redus la asigurarea hidratării particulelor.

2. Faptul că latexurile sintetice coagulează de obicei sub influența electroliților, este considerată de S. S. Voiuțki [1] ca un argument în favoarea concepției electrostatice, fiind interpretat ca o dovadă directă împotriva existenței unui factor de stabilizare creat prin structurarea stratului de adsorbție. Se pornește de la ideea că în cazul în care stabilitatea ar fi determinată de proprietățile mecanice ale stratului de adsorbție structurat, în prezența electroliților ea s-ar mări, cunoscută fiind influența pozitivă a adaosurilor de electroliți asupra structurării. Acest criteriu nu ține cont, însă, de faptul că sărurile doar în concentrații foarte mici intensifică structurarea electroliților coloidalii, iar în concentrații mai mari provoacă precipitarea (salifierea) lor. Astfel dacă se acceptă cele arătate la punctul 1 privind necesitatea solubilității emulsionantului în mediul de dispersie, coagularea latexurilor, sub influența electroliților, este un fenomen firesc care nicidecum nu infirmă importanța structurării în stratul de adsorbție pentru stabilizarea latexului. Dimpotrivă, dacă factorul structural mecanic joacă rolul determinant în stabilitate, se prevede ca adaosurile mici de săruri să mărească stabilitatea față de îmbătrânire sau acțiuni mecanice, dar totodată să reducă stabilitatea față de electroliți (să micșoreze corespunzător pragul de coagulare).

Experiența confirmă pe de o parte influența favorabilă a adaosurilor mici de săruri asupra stabilității la îmbătrânire [15], pe de altă parte arată că, coagularea în prezența cantităților mari de săruri este o consecință a insolubilizării stabilizatorului. Latexurile stabilizate cu substanțe chiar ionogene care își mențin solubilitatea în apă și în stare nedisociată (egalator A) [14] nu coagulează sub influența electroliților nici la $\zeta = 0$.

3. Nici verificarea regulii Schultze-Hardy sau schimbarea semnului sarcinii particulelor nu poate servi drept criteriu pentru identificarea cauzelor stabilității, întrucât și ele pot fi consecințe ale necesității hidrofilizării particulelor. De altfel, regula Schultze-Hardy se verifică de obicei și la salifierea stabilizatorilor din soluție apoiă [14, 15] constituind un nou indiciu al faptului că prezența sarcinilor electrice condiționează nu bariera energetică de repulsie ci solubilitatea emulsionantului, și totodată hidratarea particulelor de polimer.

4. Pentru justificarea concepției electrostatice argumentele amintite fiind neconcludente, se cere dovedirea eficacității stabilizatorilor ionici, dar incapabili de structurare pentru asigurarea stabilității latexurilor. Obținerea latexurilor folosind ca emulsionanți electroliți tensioactivi lipsiți de caracter semicolidial, ar fi o dovadă directă a eficacității barierelor de potențial electrostatice în asemenea hidrosoluri concentrate. Realizarea ei este însă împiedicată de faptul că prezența micelilor de emulsionant este necesară pentru însăși reacția de polimerizare în emulsie. De aceea verificarea experimentală a eficacității factorului electrostatic pentru latexuri se putea face numai pe cale indirectă. În acest scop [22] s-a îndepărtat prin dializa latexului Carom 1500 o parte din emulsionantul semicolidial (drezinat) adsorbit pe suprafața particulelor. Latexul dializat (saturarea adsorbivă 53,5%) prezintă o sensibilitate mult mai ridicată față de electroliți decât cel inițial (73,6% saturatie). Prin adăugarea unor substanțe tensioactive ionogene, dar lipsite de caracter semicolidial (butilsulfat de sodiu, octilsulfat de sodiu) s-au obținut curbe de coagulare care coincideau cu cele ale latexului dializat. S-a stabilit deci că saturarea suprafeței particulelor, cu stabilizatori ce pot acționa exclusiv prin factorul electrostatic, nu influențează de loc stabilitatea latexului față de electroliți. Astfel experiența dovedește că, pentru hidrosoluri atât de concentrate cum sînt latexurile, barierele de potențial de natură electrostatică sînt lipsite de eficacitate, și că evitarea coagulării nu poate fi cauzată de repulsii electrostatice nici în cazul latexurilor adsorbiv nesaturate.

5. În același timp eficiența unui alt factor de natură neelectrostatică a fost dovedită univoc prin însăși obținerea unor latexuri stabile lipsite de sarcini electrice. Această dovadă a fost atât de concludentă încît toți cercetătorii recunosc existența unui factor neelectrostatic la latexuri stabilizate cu emulsionanți neionici. Majoritatea cercetătorilor ignorează însă — fără nici o justificare — acest factor în momentul în care pe suprafața particulelor apar sarcini electrice [1, 11] sau în care apare un paralelism între potențialul ζ și stabilitate [10].

Fără să ne pronunțăm asupra modului de acționare al acestui factor, indiferent dacă el are la bază proprietățile mecanice [13] sau forțele osmotice de umflare [23] ale staturilor geliforme, se poate afirma cu certitudine că el este în strînsă legătură cu structurarea în stratul de adsorbție. Dacă pentru stabilizarea latexurilor sintetice s-au putut folosi atât substanțe ionogene cît și neelectroliți, toți emulsionanții utilizați pînă în prezent prezintă semne de structurare în soluție apoasă (semicolidială sau macromoleculară). O dovadă directă privind importanța capacității de coloidizare și structurare a emulsionantului pentru stabilitatea latexului a fost adusă [22] prin studiul influenței adăugării mersolatului asupra curbelor de coagulare ale latexurilor Carom dializate. Mersolatul este o substanță tensioactivă cu grupare ionogenă asemănătoare cu a butilsulfatului și octilsulfatului, care însă este capabilă de structurare, în urma caracterului semicolidial asigurat de prezența a 16 atomi de carbon în grupa alchilică. Dacă adăugarea alchilsulfatilor ($C_4 - C_8$) la latexul adsorbiv nesaturat nu a modificat de loc stabilitatea lui față de electroliți, în prezența mersolatului sensibilitatea față de electroliți a scăzut foarte accentuat. Astfel, nu există nici un dubiu în privința faptului că eficiența stabilizatorilor latexurilor sintetice este determinată nu de caracterul lor ionogen ci de capacitatea de structurare, de caracterul lor semicolidial. Rezultă că prezența grupării ionogene în molecula de emulsionant nu are alt rol înafara asigurării solubilității în apă, iar potențialul ζ al particulelor este într-adevăr doar o măsură a hidratării suprafeței și nicidecum cauza stabilității latexurilor (vezi punctul 1).

Rezultă de asemenea că coagularea latexurilor sintetice cu electroliți este o consecință a insolubilizării emulsionanților înșiși în prezența electroliților. Într-adevăr ea nu a fost observată la latexuri, stabilizate cu emulsionanți neionici, sau care în afara grupelor ionogene dispun și de grupe polare capabile să le asigure solubilitatea în apă și în stare nedisociată. Este evident că prezența grupelor polare de-a lungul moleculelor tensioactive reduce apreciabil tendința de coloidizare și structurare, și astfel ne putem aștepta ca stabilitatea la îmbătrânire și la acțiuni mecanice să fie cea mai redusă tocmai la acele latexuri care sînt cele mai stabile față de electroliți. Este interesant de remarcat că eficiența factorului neelectrostatic a fost general acceptată tocmai la acele latexuri (neionice) la care ea este cea mai redusă.

6. În privința naturii factorului neelectrostatic, din cele arătate la punctul 5 pare probabil că este vorba de factorul structural-mecanic descoperit de P. A. R e h b i n d e r la emulsii și spume. Argumentele pe care se bazează excluderea posibilității de structurare în stratul de adsorbție al latexurilor par insuficient întemeiate. Emulsionanții se caracterizează de obicei printr-o activitatea superficială deosebită, astfel încît concentrația lor superficială nu poate fi comparată cu cea din volumul fazei lichide, unde ea este de obicei foarte mică, apropiată de CCM (concentrația critică de formare a micelilor). Datele noastre experimentale [14] arată că concentrația critică a structurării, CCS (care marchează începerea structurării în soluție apoasă) este de asemenea mică, deși întrece cu circa două ordine de mărime valoarea CCM. Ea este cuprinsă între 0,1 și 1% de greutate pentru electroliți coloidalii care conțin catene alchilice lungi (C_{18}). Este evident că la latexurile sintetice concentrația în volum a emulsionantului este de regulă sub CCS, în timp ce cea superficială — chiar dacă este îndepărtată de cea corespunzătoare saturării — este suficient de mare (întrecînd valoarea CSS) pentru a forma geluri bidimensionale.

7. Pe baza celor arătate la punctele 1, 3 și 5 rezultă că comportamentul la coagulare a latexurilor adsorbțiv nesaturate, găsit de N e i m a n [16—21], nu impune acceptarea cauzelor electrostatice ale stabilității nici pentru prima etapă a coagulării lor. Dimpotrivă, dacă punctul „a” care marchează începerea etapei a doua a coagulării ar corespunde saturării suprafeței particulelor, atunci ordonata acestui punct ar trebui să fie independentă de concentrația electrolitului. Numai viteza agregării poate depinde de concentrația electrolitului, nu și variația turbidității care însoțește o creștere identică a mărimii particulelor. Această cerință nu este satisfăcută nici dacă se respectă riguros constanța concentrației polimerului și emulsionantului în diferite probe [22].

Există și alte dovezi experimentale care arată că bariera energetică de repulsie determinantă a stabilității nu are legătură cu potențialul ζ nici măcar în prima etapă a coagulării latexurilor adsorbțiv nesaturate. Studiul efectuat de N e i m a n și colaboratorii [17, 18] în privința variației potențialului ζ , în funcție de gradul saturării cu emulsionant a suprafeței de separație, a arătat că începînd de la o saturare de 20 %, potențialul ζ crește neînsemnat, iar peste 80 % nu mai variază de loc cu concentrația stratului superficial. În consecință dacă, conform presupunerii autorilor, evitarea coagulării înainte de introducerea electrolitului ar fi cauzată de potențialul ζ , coagularea latexurilor cu grad de saturație diferit (dar nu prea mic) ar trebui să decurgă în prima etapă cu viteze practic egale. Atît rezultatele experimentale ale autorilor [18] cit și ale noastre [22] arată o scădere apreciabilă a vitezei inițiale cu creșterea concentrației superficiale a emulsionantului, chiar în domeniul de 50—100% saturație.

(Intrat în redacție la 11 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. S. S. Voiuțki, *Uspekhi Khim.*, **30**, 1237 (1961).
2. S. S. Voiuțki și R. M. Panici, *Kolloid Zhur.*, **19**, 118, 268 (1957).
3. H. Wenning, *Kolloid Z.* **1957**, 154.
4. F. I. Saunders și J. W. Sanders, *J. Colloid Sci.*, **11**, 260 (1956).
5. S. A. Glikman și E. P. Kocearghina, *Kolloid Zhur.* **19**, 657 (1957).
6. B. M. G. Zwecker, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 774 (1952).
7. S. H. Maron, M. E. Elder și J. N. Ulewitch, *J. Colloid Sci.*, **9**, 2(1954).
8. R. M. Panici și S. S. Voiuțki, *Kolloid Zhur* **18**, 326 (1956).
9. R. J. Orr și L. Breitmann, *Canad. J. Chem.*, **38**, 668 (1960).
10. L. A. Munro și F. H. Sexsmith, *Canad. J. Chem.*, **31**, 287, 985, 1189 (1953).
11. S. A. Selivanovski și N. M. Erșova, *Kolloid Zhur.*, **21**, 686, (1959).
12. E. M. Alexandrova și P. V. Mocialov, *Kolloid Zhur.*, **16**, 161 (1954).
13. P. A. Rehbinder și A. A. Trapeznicov, *Zhur. fiz. Khim.*, **12**, 573 (1938).
P. A. Rehbinder, *Introducere la cartea „Emulsii” de W. Clayton, Moscova, 1950.*
14. I. Kertész—Mureșan, *Disertație*, MHTI, Moscova, 1954.
E. M. Alexandrova și I. Kertész—Mureșan, *Trudi MHTI 1957*, pag. 371.
15. I. Mureșan—Kertész, K. Molnár și E. Toarniczky, *Rev. Chim. (București)*, **11**, 71(1960).
16. R. E. Neiman și O. A. Liașenko, *Kolloid Zhur.* **12**, 757 (1960); **14**, 494 (1962).
17. R. E. Neiman și O. A. Liașenko, *Kolloid Zhur.* **13**, 732(1961).
18. R. E. Neiman, *Trudi lab. him. VMS Izd. Voronejskogo Univ., Voronej, 1962*, pag. 90.
19. R. E. Neiman și A. P. Kirdeeva, *Trudi lab. him. VMS Izd. Voronejskogo Univ., Voronej, 1963*, pag. 157.
20. R. E. Neiman, O. A. Liașenko și A. P. Kirdeeva, *Trudi lab. him. VMS. Izd. Voronejskogo Univ., Voronej, 1964*, pag. 128.
21. R. E. Neiman, A. I. Kurilenok și A. P. Kirdeeva, *Kolloid Zhur.* **28.**, 105 (1966)
22. I. Mureșan, L. Zador și M. Vlasa, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, **13** (2) (1968)
23. A. V. Bromberg, *Kolloid Zhur.*, **8**, 377 (1964).

О ПРИЧИНАХ УСТОЙЧИВОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ

(Резюме)

Посредством анализа данных, имеющихся в литературе, а также собственных экспериментальных данных, авторы стремятся опровергнуть непоследовательности, встречаемые во взглядах о причине устойчивости синтетических латексов.

Показано, что параллелизм между электрокинетическим потенциалом и устойчивостью, как и соблюдение правила Шульце-Харди — критерии, широко использованные в литературе — не могут являться аргументом в пользу электростатического взгляда о причине устойчивости латексов. Показано также, что в латексах обычно обеспечены условия структурирования в адсорбционном слое полукolloидных эмульгаторов. Приводятся многочисленные доказательства, из которых вытекает, что энергетический барьер отталкивания электростатической природы неэффективен в случае латексов и что устойчивость адсорбционно насыщенных или ненасыщенных латексов обеспечена фактором неэлектростатической природы, связанным со способностью коллоидизации и структурообразования эмульгаторов.

Авторы приходят к выводу, что коагуляция латексов с электролитами является последствием отсутствия растворимости эмульгатора при наличии электролитов и что высокая устойчивость латекса по отношению к электролитам в принципе должна сопровождаться ограниченной устойчивостью к старению или к механическим воздействиям.

SUR LES CAUSES DE LA STABILITÉ DES LATEX SYNTHÉTIQUES

(R é s u m é)

En analysant les données qui se trouvent dans la littérature ainsi que leurs données expérimentales propres, les auteurs visent à combattre les inconséquences relevées dans les concepts concernant les causes de la stabilité des latex synthétiques.

Ils montrent que le parallélisme entre le potentiel électrocinétique et la stabilité, de même que la vérification de la règle Schultze-Hardy — critères largement employés dans la littérature — ne peuvent servir d'argument en faveur de la conception électrostatique relative à la cause de la stabilité des latex. On montre de même que, dans les latex, sont assurées d'habitude les conditions de la structuration des émulsionnants semicolloïdaux dans la pellicule d'absorption. On apporte nombre de preuves d'où il ressort que la barrière énergétique de répulsion de nature électrostatique est inefficace pour le cas des latex et que la stabilité des latex saturés ou non-saturés au point de vue de l'adsorption est assurée par un facteur de nature non-électrique, lié à la capacité de colloïdisation et de structuration des émulsionnants.

On arrive à la conclusion que la coagulation des latex par des électrolytes est une conséquence de l'insolubilisation de l'émulsionnant en présence des électrolytes et qu'une stabilité élevée du latex envers les électrolytes doit en principe être accompagnée d'une stabilité réduite à l'égard du vieillissement ou d'actions mécaniques.

STABILITATEA FAȚĂ DE ELECTROLIȚI A LATEXURILOR BUTADIEN α -METILSTIRENICE

de

IUDITA MUREȘAN, LUCIA ZADOR și MIRCEA VLASA

La alegerea stabilității latexurilor butadien α -metilstirenice (Carom) drept obiect de studiu, am urmărit un scop dublu. Pe de o parte ea a fost propusă de către Combinatul de cauciuc sintetic din Orașul Gh. Gheorghiu-Dej, unde păstrarea și coagularea acestor latexuri pune probleme importante. Pe de altă parte studiul comparativ al latexului Carom cu un alt latex obținut în laborator oferea prilejul de a obține noi date experimentale, apte de a aduce o contribuție la elucidarea mecanismului stabilizării și coagulării latexurilor sintetice.

În privința cauzelor stabilității latexurilor părerile cercetătorilor se împart între concepția electrostatică — care atribuie evitarea coagulării existenței unei bariere energetice de natură electrostatică între particule — și concepția care explică absența coagulării prin însușirile mecanice ale peliculelor de adsorbție structurate la suprafața particulelor. În lucrarea monografică al lui S. S. V o i u ț k i [1] sînt prezentate principalele argumente ale acestora. În literatură există și accepțiunii care îmbină punctele de vedere ale ambelor concepții. Astfel P. E. N e i m a n și colaboratorii [2] observînd că pentru latexurile adsorbțiv nesaturate, turbiditatea crește în cursul coagulării doar pînă la un „punct a ” (corespunzător momentului t_c), după care rămîne constantă, au admis că în prima etapă a coagulării stabilitatea este determinată de existența stratului dublu electric, începînd însă din momentul t_c , care marchează saturarea suprafeței de separație, apare o barieră de potențial neelectrostatică, mai eficientă, legată de structurarea peliculei de adsorbție.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Materiale. Am luat în studiu latexul Carom 1500 (latex C) obținut la Combinatul de cauciuc sintetic. El este o dispersie apoasă a copolimerului butadienei cu α -metilstiren, stabilizat cu drezinat de sodiu.

Pentru a avea un latex de comparație cu componenți mai bine cunoscuți, am polimerizat în emulsie acrilat de etil, folosind mersolat în calitate de emulsionant, iar drept inițiator H_2O_2 (latex A).

Gradul mediu de dispersie s-a stabilit pe baza relației lui Teorell prin măsurarea cu un fotometru Pulfrich a dependenței densității optice de lungimea de undă. S-a găsit $\bar{r} = 545 \text{ \AA}$ pentru latexul C și $\bar{r} = 686 \text{ \AA}$ pentru latexul poliacrilic.

Gradul de saturare al stratului de adsorbție s-a determinat prin titrare de adsorbție. S-a găsit pentru latexul C 73,6%, iar pentru latexul A 100%.

Influența concentrației și naturii electrolitului asupra curbelor de coagulare. *Metodică.* Curbele de coagulare s-au trasat cu ajutorul fotometrului Pulfrich. S-a urmărit variația densității optice a latexurilor diluate în timp, în urma introducerii diferitelor cantități de electrolit, asigurîndu-se constanța concentrației polimerului în probe. Fiecare probă (24 ml) era constituită din 20 ml latex (de concentrație $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ pentru latexul A respectiv $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$ pentru latexul C) și 4 ml apă + electrolit.

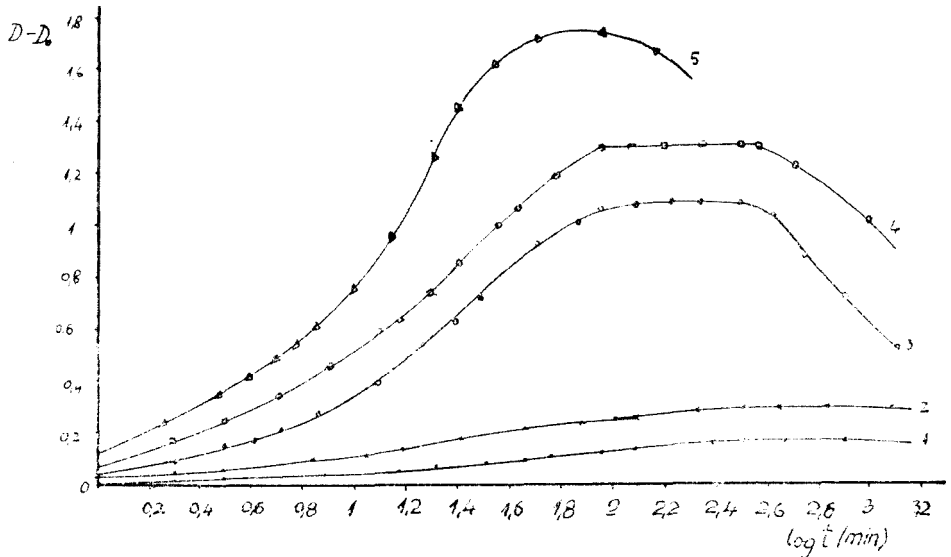


Fig. 1. Variația densității optice la coagularea latexului C cu KCl în diferite concentrații (D_0 reprezintă densitatea optică a probei fără electrolit). 1 — 16,65 mequiv/l, 2 — 41,6 mequiv/l, 3 — 66,6 mequiv/l, 4 — 100 mequiv/l, 5 — 133 mequiv/l.

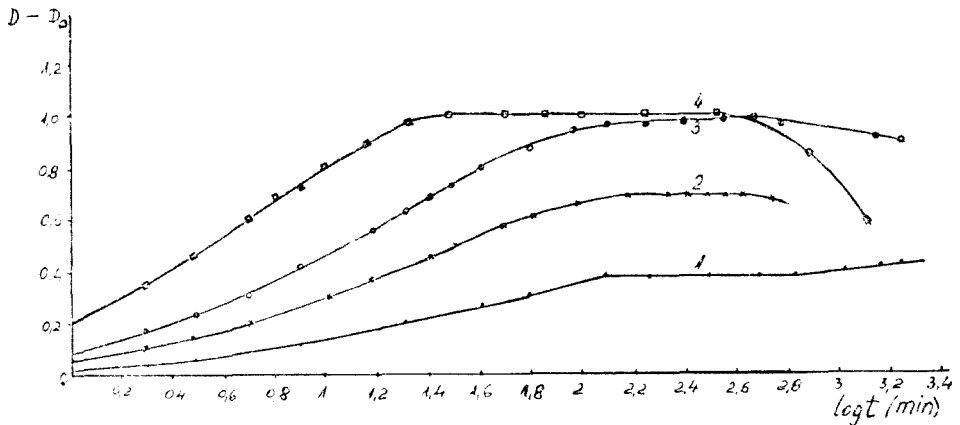


Fig. 2. Variația densității optice la coagularea latexului A cu KCl în diferite concentrații. 1 — 408 mequiv/l, 2 — 466 mequiv/l, 3 — 525 mequiv/l, 4 — 583 mequiv/l.

Rezultate și discuție. Fig. 1 și 2 redau curbele de coagulare ale celor două latexuri cu KCl în diferite concentrații. Fig. 3 reprezintă curbele de coagulare a ambelor latexuri în prezența diferiților electroliti în aceeași concentrație (40 mequiv/l). Ele arată că latexul C este mult mai sensibil față de electroliti decât latexul A. Pentru ambii electroliti creșterea densității optice în primul minut este de 100 de ori mai mare la latexul stabilizat cu drezinat decât la cel obținut cu ajutorul mersolatului. Se observă de asemenea capacitatea de coagulare ridicată a cationilor bivalenți și de H^+ față de cei monovalenți.

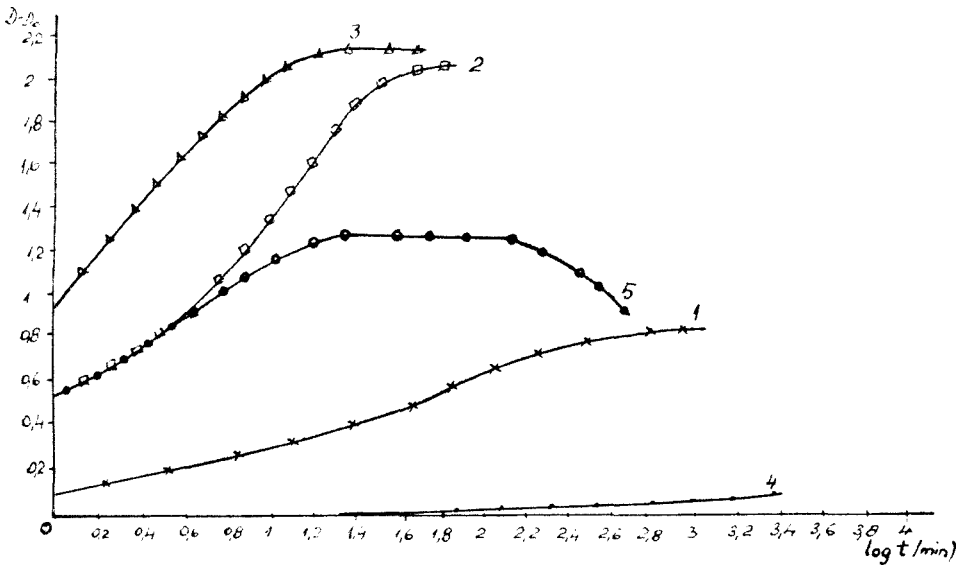


Fig. 3. Curbele de coagulare ale latexurilor A și C în prezența diferiților electroliți adăugați în aceeași concentrație (40 mechiv/l). 1 — latex C cu KCl, 2 — latex C cu HCl, 3 — latex C cu CaCl_2 , 4 — latex A cu KCl, 5 — latex A cu CaCl_2 .

Toate curbele, inclusiv cele obținute pentru latexul A adsorbțiv saturat prezintă un palier orizontal, ce corespunde, după Neiman, etapei a doua de coagulare. Rezultă că existența celor două etape nu este un privilegiu al latexurilor adsorbțiv nesaturate. De altfel se observă că o dată cu concentrația electrolitului variază apreciabil și valoarea staționară a turbidității (descreșterea gradului de dispresie pînă la începerea etapei a doua) ceea ce dovedește că „punctul a” nu poate fi legat de saturarea stratului de adsorbție.

Se remarcă că trecerea în cea de-a doua etapă a coagulării nu apare într-un „punct a” net. Prezența unor coturi clare între porțiunile ascendente și orizontale ale curbelor, se pare că este doar o consecință a reprezentării semilogaritmice. Coturile sînt cu atît mai nete cu cît ele sînt mai deplasate la valori mai mari ale variabilei $\log t$, unde la distanțe liniare mici corespund intervale de timp mari. În coordonate liniare curbele de coagulare se caracterizează printr-o pantă ce scade monoton pînă la zero, putînd fi descrise prin relații de forma

$$D = D_m \frac{t}{t + b}$$

unde D_m și b sînt constante, prima reprezentînd valoarea densității optice în etapa a doua a coagulării.

Influența gradului de saturare a suprafeței asupra curbelor de coagulare. *Metodică.* Pentru a obține latexuri cu grade de saturare diferite am încercat să îndepărtăm prin dializă o parte din emulsionantul absorbit. Periodic s-a determinat prin titrare de adsorbție cu mersolat gradul de saturare adsorbțivă a latexurilor dializate. Titrarea de adsorbție s-a efectuat prin adăugarea la cite o probă de 10 ml latex (de concentrație $1,975 \cdot 10^{-4}$ g/ml), cu ajutorul unei microbiurete, a unei soluții de mersolat (de concentrație 10^{-4} g/ml). Pentru fiecare cantitate adăugată s-a măsurat cu o balanță de torsionare forța necesară îndepărtării de pe suprafața probei de latex a unui fir de platină îndoit. Concentrația probelor era așa de mică, încît diluarea lor în cursul titrării nu modifica tensiunea superfi-

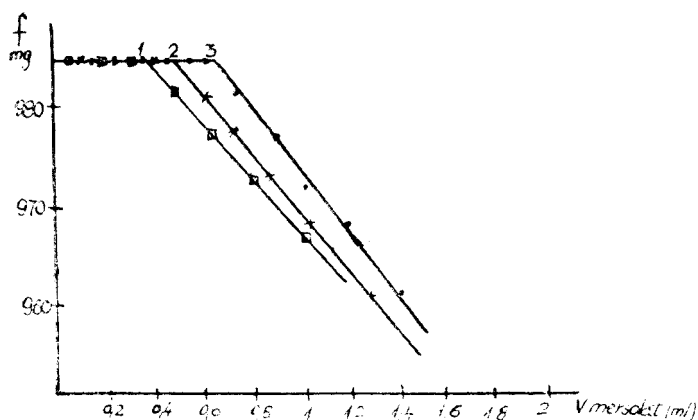


Fig. 4. Variația tensiunii superficiale (măsurată prin forța necesară îndepărtării unui fir de platină de pe suprafața probei de latex) cu volumul soluției de mersolat adăugate (concentrația latexurilor $1,875 \cdot 10^{-4}$ g/ml, concentrația mersolatului 10^{-4} g/ml). 1 - latex C inițial, 2 - latex C după 2 zile dializă, 3 - latex C după 6 zile dializă.

cială, ea fiind practic egală cu a apei pure. În momentul saturării suprafeței particulelor, excesul de mersolat adăugat s-a adsorbit la suprafața latex-aer, micșorând brusc tensiunea superficială.

Separat s-a studiat izoterma de adsorbție a mersolatului la suprafața apă-aer și s-a calculat suprafața ocupată de o moleculă în stratul de adsorbție. S-a găsit $s = 44,2 \text{ \AA}^2$.

Cunoscând raza medie a particulelor, concentrația și densitatea polimerului, s-a calculat suprafața de separație totală din 10 ml latex, respectiv cantitatea de mersolat necesară pentru acoperirea ei cu un strat de adsorbție saturat. Scăzând din aceasta cantitatea de mersolat consumat până la salt, și exprimând restul în procente s-au aflat gradele de saturație adsorbțivă ale latexurilor inițiale și dializate.

Rezultate și discuție. În cazul latexului A dializa nu a dus la rezultatul scontat, deoarece mersolatul s-a dovedit atât de tensioactiv încât concentrația lui superficială s-a menținut la peste 95% saturare chiar și după două luni de dializă, respectiv după o diluare de 4000 ori. Concentrația superficială a latexului C în schimb, s-a redus la 44% saturare prin dializă timp de 12 zile. În figura 4 sînt redată cîteva exemple pentru variația tensiunii superficiale în cursul titrării de adsorbție, iar caracteristicile latexurilor dializate sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Caracteristicile probelor dializate de latex C și valoarea t_c la coagularea lor cu 100 mechiv/l KCl

zile dializă	raza medie Å	10 ml latex			Grad de saturare %	t_c
		S cm ²	grame mersolat			
			pentru saturație	pînă la salt		
0	545	1160	1,485	0,392	73,6	87,5
2	560	1140	1,460	0,440	59,7	63,7
6	573	1110	1,420	0,660	53,3	57,5
12	573	1110	1,420	0,795	44,0	24,5

După cum se vede, gradul de dispersie al latexului, la început scade ușor, apoi nu mai variază cu durata dializei. Curbile de coagulare ale latexului inițial și ale probelor dializate în prezență de 100 mechiv/l KCl sînt redată în fig. 5.

Se constată că viteza coagulării în prima etapă nu este constantă, ea scade apreciabil (t se mărește) cu creșterea concentrației superficiale a drezinatului de la 44% pînă la 73,6% saturare. Valorile corespunzătoare t_c sînt redată tot în tabelul 1.

Scăderea însemnată a vitezei de coagulare inițiale cu creșterea gradului de saturare superficială sugerează ideea că potențialul ζ nu este cauza principală a stabilității, nici măcar în cazul latexurilor adsorbitive nesaturate, având în vedere că potențialul ζ variază neînsemnat cu gradul de saturare dacă acesta nu este foarte mic [3].

Influența naturii emulsionatului asupra stabilității. Pentru a putea compara efectul de stabilizare al stratului dublu electric cu cel creat de structurarea peliculei de adsorbție, ne-am propus studiul comparativ al eficienței de stabilizare pe de o parte a electroliților semicoloidal, pe de altă parte a electroliților tensioactivi lipsiți de caracter semicoloidal. Aceștia din urmă nu pot fi folosiți ca emulsionanți la polimerizarea în emulsie, deoarece prezența micelilor de emulgator este necesară pentru însăși decurgerea reacției de polimerizare. De aceea studiul lor se putea efectua doar pornind de la latexuri îndepărtate de saturație adsorbtivă.

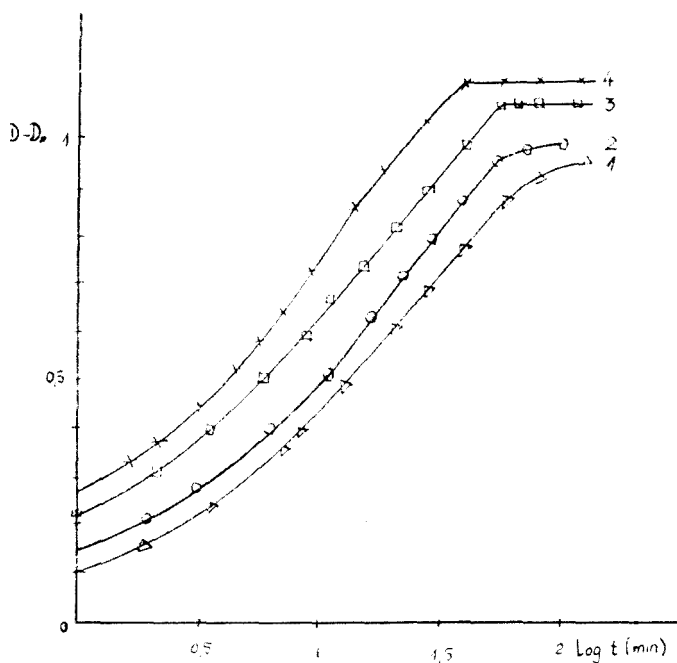


Fig. 5. Curbele de coagulare în prezență de 100 mechiv/l KCl ale latexurilor C cu diferite grade de saturare superficială. 1 — 73,6%, 2 — 59,7%, 3 — 53,5%, 4 — 44,0%.

Metodică. Premise. S-a folosit latexul C cu 53,5% saturare superficială. I s-au adăugat în cantități echivalente diferiți electroliți tensioactivi cu grupe ionogene analoge, dar cu grupe alchilice diferite: butilsulfat de sodiu, octilsulfat de sodiu (sintetizați în acest scop) și mersolat (Bayer).

Influența acestor substanțe asupra stării stratului dublu este cu siguranță identică sau foarte apropiată. De aceea, dacă factorul electrostatic este principala cauză a stabilității latexurilor, atunci capacitatea lor de stabilizare trebuie să fie analogă, sau, cel mult poate varia monoton cu lungimea grupei alchilice de la butilsulfat la mersolat. Dimpotrivă, dacă structurarea stratului de adsorbție este principala cauză a stabilității, atunci influența mersolatului trebuie să fie calitativ diferită de a celorlalți electroliți, el fiind singurul dintre electroliții tensioactivi studiați care dispune de capacitate de structurare, având un pronunțat caracter semicoloidal.

Rezultate și discuție. În fig. 6 este redată curba de coagulare a latexului C cu particulele acoperite de drezinat în proporție de 53,5% saturare superficială, în prezență de 100 mechiv/l KCl (curba 1). Celelalte curbe caracterizează coagularea aceluiși latex, sub influența KCl în aceeași concentrație, dar după ce s-a introdus în latex butilsulfat de sodiu (2), octilsulfat de sodiu (3), respectiv mersolat (4), în cantități corespunzătoare saturării calculate prin presupunerea adsorbției totale.

Perfecta suprapunere a curbelor 1, 2 și 3 arată că electroliții tensioactivi lipsiți de caracter semicoloidal, nu exercită nici o influență asupra stabilității latexu-

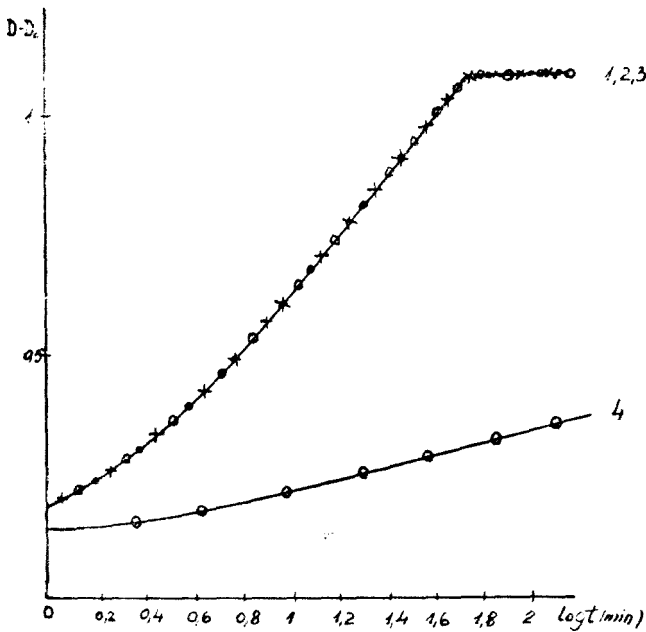


Fig. 6. Curbele de coagulare în prezență de 100 mechiv/l KCl ale latexurilor C, suprafața cărora este acoperită cu: 1 - drezinat (53,5% saturare), 2 - drezinat (53,5%) + butilsulfat de sodiu (cca. 46,5%), 3 - drezinat (53,5%) + octilsulfat de sodiu (cca. 46,5%), 4 - drezinat (53,5%) + mersolat (46,5%).

lui și astfel nu pot juca rolul de stabilizator. Acțiunea de stabilizare puternică a mersolatului (4) nu poate fi atribuită activității superficiale mai accentuate. Lipsa totală a efectului de stabilizare, în primele două cazuri, arată că adsorbția ionilor nu mărește capacitatea protectoare a peliculei de adsorbție. Rezultă că stabilizarea latexurilor sintetice este condiționată de caracterul semicolidar, de capacitatea de structurare a stabilizatorului.

(Intrată în redacție la 11 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. S. S. Voiuțki, *Uspekhi Khim.*, **30**, 1237 (1961).
2. P. E. Neiman, *Trudi lab. khim.*, V.M.S., Izd. Voronejskovo Univ., Voronej 1962, p. 90.
3. P. E. Neiman, O. A. Liașenko, *Kolloid. Zhur.* **13**, 732 (1961).

УСТОЙЧИВОСТЬ К ЭЛЕКТРОЛИТАМ БУТАДИЕН- α -МЕТИЛСТИРОЛОВЫХ ЛАТЕКСОВ

(Резюме)

Изучается фотометрически коагуляция под действием электролитов бутадиен- α -метилстиролового латекса, стабилизированного дрезинатом натрия (латекс С) по сравнению с латексом полиэтил-акрилата, содержащего мерсолят в качестве стабилизатора (латекс А). Из данных вытекает, что латекс С более чувствителен к электролитам, чем полиакриловый латекс. Показано, что появление горизонтальных областей на коагуляционных кривых не является привилегией адсорбционно ненасыщенных латексов, и что его нельзя приписывать насыщению поверхности части.

Скорость коагуляции снижается более резко с повышением поверхностной концентрации стабилизатора, чем можно ожидать на основе ζ -потенциала. Влияние прибавления бутилсульфата, октилсульфата и мерсолята на коагуляцию латексов, отдаленных от поверхностного насыщения, доказывает, что устойчивость синтетических латексов обусловлена полукolloидным, а не ионогенным характером стабилизатора.

LA STABILITÉ ENVERS LES ÉLECTROLYTES DES LATEX BUTADIÈNE
 α -MÉTHYLSTYRÉNIQUES

(R é s u m é)

On étudie par voie photométrique la coagulation du latex butadiène α -méthylstyrénique stabilisé par du drésinate de sodium (latex C) en parallèle avec le latex du polyacrylate de méthyle stabilisé par du mersolate (latex A) à l'aide d'électrolytes. Des résultats obtenus il ressort que le latex C est plus sensible aux électrolytes que le polyacrylique. On montre que l'apparition des domaines horizontaux sur les courbes de coagulation n'est pas une caractéristique exclusive des latex adsorptivement non-saturés au point de vue de l'adsorption et qu'elle ne peut pas être attribuée à la saturation de la surface de séparation.

La vitesse de coagulation diminue plus sensiblement avec l'augmentation de la concentration superficielle du stabilisateur qu'on ne s'y attendrait selon le potentiel ζ . L'influence de l'addition de sulfate de butyl, de sulfate d'octyl et de mersolate sur la coagulation des latex étant loin de la saturation superficielle prouve que la stabilité des latex synthétiques n'est pas conditionnée par le caractère ionigène du stabilisateur mais par son caractère semicolloïdal.

METODA CONDUCTOMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA CARBONAȚILOR DIN HIDROXIZI

de

E. SCHÖNBERGER și C. LITEANU

Hidroxidul de sodiu fabricat prin caustificarea carbonatului de sodiu conține totdeauna cantități mici de carbonat. Chiar și hidroxidul de sodiu pur, preparat prin electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur conține totdeauna carbonat hidroxidul fiind foarte avid față de bioxidul de carbon din aer. Calitatea sodei caustice este determinată, pe lângă alte impurități, și de conținutul de carbonat.

Problema dozării carbonatului de sodiu din hidroxid este la ora actuală încă o problemă deschisă. Metodele de dozare volumetrică nu dau satisfacție, dacă conținutul de carbonat scade sub câteva procente. De aceea se preconizează descompunerea carbonatului cu acid sulfuric și dozarea bioxidului de carbon rezultat.

H. Hauptmann [1] arată că metoda gravimetrică uzuală este însoțită de o eroare care poate atinge 30% din cauza densității diferite a aerului. De aceea numeroși autori preconizează absorbția CO_2 în soluții alcaline și determinarea parametrilor soluțiilor rezultate. Cei mai mulți autori se fixează asupra metodei conductometrice, iar subsemnații încercăm în prezenta lucrare elaborarea unei variante simple și rapide a metodei.

Ca lichid de absorbție W. Leithe [2], Krey și Schielda [3], F. Salzer [4], Schmidt și Bartscher [6], H. Malissa [7, 8, 9] și M. Pribil [133] preconizează soluții de hidroxid de sodiu de diverse concentrații. Vecera și Lakony [5] propun hidroxidul de bariu, iar Jensen [11] și Beyermann și Knoll [12] propun hidroxidul de stronțiu.

Absorbția CO_2 se realizează în vase special construite prevăzute cu electrozi de platină pentru a putea fi conectate la montajul conductometric. Toate metodele propuse se bazează pe trasarea unei curbe de etalonare și determinarea ulterioară a bioxidului de carbon necunoscut prin interpolare grafică.

Metoda propusă de noi constă în absorbția bioxidului de carbon în hidroxid de sodiu într-un vas de absorbție de construcție originală și determinarea conductibilității într-un montaj cu citire directă.

Un studiu publicat de Schmidt și Bartscher [6] privind absorbția CO_2 de către hidroxidul de sodiu la diverse concentrații precizează că soluția de NaOH 0,005 n absoarbe CO_2 în proporție de 86% în condiții strict reproductibile. De asemenea W. Leithe [2] arată că unii alcooli favorizează absorbția. Din acest motiv noi ne-am oprit, ca lichid de absorbție, asupra soluției de NaOH

0,005 n cu adaos de 4% alcool butilic. Acest lichid absoarbe CO_2 în condiții strict reproductibile dacă debitul gazului este de sub $20 \text{ cm}^3/\text{minut}$. Fiind vorba de o metodă neindependentă, absorbția cantitativă nici nu este necesară.

Un alt motiv care pledează pentru folosirea soluției menționate este acela că ea are o rezistență specifică relativ mare și permite determinarea cu suficientă precizie. De asemenea curc entul de intensitate mică ce trece prin celulă nu încălzește soluția.

Vasul de absorbție propus constă dintr-un tub de sticlă (fig. 1) de 22 cm (1) cu diametrul de 4 cm. Tubul este prelungit în partea superioară prin spirala de sticlă (2) de 1 m cu secțiunea de 0,5 cm. În partea inferioară este montat barbotorul (3) din frittă G 1. Frită de sticlă, împreună cu

spirala, asigură absorbția gazului. Spirala se termină în partea superioară cu o bulă (4), având diametrul de 2 cm, prevăzută cu un robinet (5) pentru evacuarea gazului antrenat. Lichidul de absorbție ridicat în spirală este recirculat prin tubul lateral (6) cu diametrul interior de 0,5 cm, prevăzută cu 4 electrozi de platină (7) montați la distanță de câte 1 cm. Cei patru electrozi servesc pentru conectarea celulei de absorbție, care este totodată și celulă de conductibilitate la montajul de măsură. Făcând legătura printre diverse perechi de electrozi se schimbă capacitatea celulei de conductibilitate. În partea inferioară celula mai este prevăzută cu un robinet cu două căi (8) pentru umplerea respectiv golirea vasului.

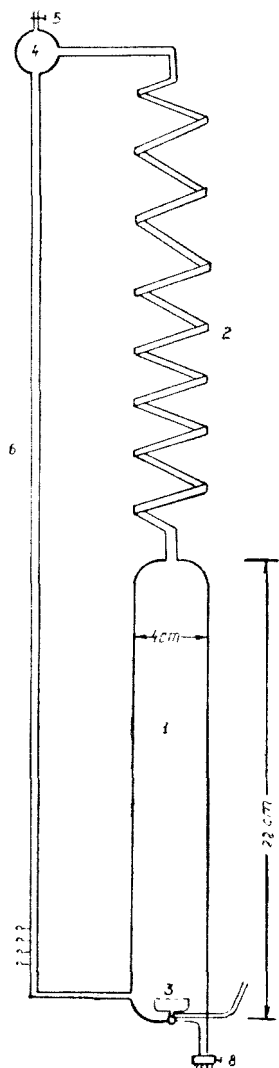


Fig. 1.

Montajul electric de măsură schițat în fig. 2 are următoarele elemente constitutive: 1. transformator de 220/6 V; 2. celula de conductibilitate; 3. transformator cu raport de transformare redus; 4. redresor în montaj Graetz; 5. microampermetru; 6. rezistență reglabilă; 7. sursă de curent continuu (baterie).

Celula de conductibilitate este alimentată prin transformatorul 1 cu tensiune de 6 V c.a. Căderea de potențial la bornele secundarului transformatorului este

$$V = I(R_2 + R_1 + R_3)$$

dacă R_1 reprezintă rezistența celulei și R_3 rezistența bobinei primare a transformatorului 3. La absorbția bioxidului de carbon rezistența celulei se modifică prin valoarea ΔR ceea ce determină o schimbare a curentului.

$$\Delta I = \frac{I \Delta R}{R_1 + R_2 + R_3 + \Delta R}$$

Dacă $\Delta R \ll (R_1 + R_2 + R_3)$, curentul și prin aceasta modificarea a căderii de potențial pe R_3 variază liniar cu schimbarea rezistenței. Căderea de potențial alternativă transformată și redresată se

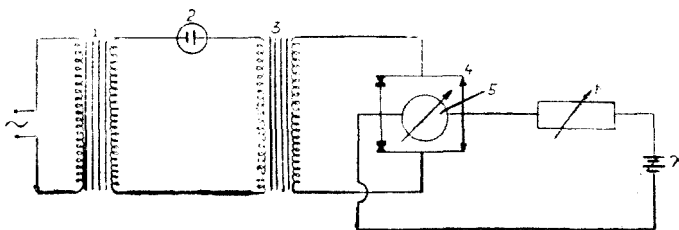


Fig. 2.

măsoară prin instrumentul 5. Instrumentul este conectat prin intermediul rezistenței reglabile 6 la sursa de curent continuu, care compensează tensiunea inițială, instrumentul indicând direct variațiile de rezistență, respectiv de conductibilitate. Întrucât prin montajul schițat nu se determină conductibilitatea în mod absolut, ci numai variații ale acesteia, influența variațiilor de temperatură mici este neglijabilă. De asemenea în intervale mici ale variațiilor de intensitate, curentul continuu se poate considera proporțional cu curentul alternativ. Datorită cuplajului dinamic dintre celulă și instrumentul de măsură, accesul componentei continue a curentului în celula de conductibilitate este exclusă.

Instalația completă este schițată în fig. 3. Gazul antrenat (aer, azot, sau metan) purificat prin barbotorul 1 este trecut în vasul care conține proba de analizat (2). Pîlnia de separare (3) servește la adăugarea acidului necesar descompunerii carbonatului. CO_2 antrenat este spălat prin două vase spălătoare (4) și (5), primul cu soluție sulfurică de CuSO_4 , al doilea cu SO_3H_2 conc., filtrat printr-o frită G1, și prin intermediul robinetului cu două căi (6) este introdus în vasul de absorbție (7). Robinetul (6) servește la evacuarea aerului cu conținut de CO_2 din instalație.

În condițiile experimentale stabilite de noi indicațiile instrumentului de măsură sînt în funcție liniară de cantitatea de CO_2 absorbită, așa cum rezultă mai jos :

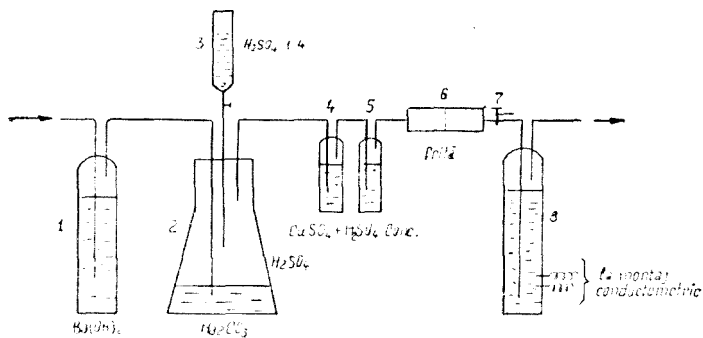


Fig. 3.

Mech. CO_2	Diviziuni
0,5	29
0,5	30
0,5	30
1,0	60
1,0	59
1,0	60
1,5	90
1,5	88

Descompunerea carbonatului se face cu SO_3H_2 1 : 4 cu un alaos de m etiloranaj pentru indicarea acidității soluției de carbonat. Descompunerea se face la rece pentru a evita distilarea acidului sulfuric. Pentru o eficacitate mai bună soluția supusă descompunerii se poate agita cu un agitator magnetic.

Metoda a fost verificată pentru dozarea carbonaților de sodiu și potasiu, ea poate fi însă generalizată și la alți carbonați. De asemenea ea poate fi utilizată pentru de terminarea carbonului din oșeluri și în microanaliza organică.

Montajul preconizat în metoda descrisă a fost utilizat cu rezultate bune și în titrarea conductometrică.

Metoda de analiză a carbonaților prin determinarea conductibilității a fost elaborată la cererea Uzinelor de produse sodice Ocna-Mureș.

(Intrat în redacție la 12 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Hauptmann, *Z. analyt. Chem.*, **207**, 14, (1965).
2. W. Leithe, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 6, (1963).
3. J. Krey și K. H. Schielda, *Z. analyt. Chem.*, **207**, 338 (1965).
4. F. Salzer *Mikrochim Acta*, **1962**, 835.
5. M. Vecera, I. Lakony și L. Lehar, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **27**, 1033, (1961).
6. W. Schmidt și W. Bartscher, *Z. analyt. Chem.*, **181**, 54 (1961).
7. H. Malissa, *Z. analyt. Chem.*, **181**, 39 (1961).
8. H. Malissa, *Mikrochim Acta*, **1957**, 553.
9. H. Malissa, *Mikrochim Acta*, **1960**, 127.
10. W. Stueck, *Mikrochim Acta*, **1960**, 421.
11. I. Holm-Jensen, *Analyt. Chim. Acta*, **23**, 13 (1960).
12. Kl. Beyermann și E. Knoll, *Z. analyt. Chem.*, **219**, 13 (1966).
13. M. Pribil, *Z. analyt. Chem.*, **217**, 7 (1966).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ ИЗ ГИДРООКИСЕЙ (Резюме)

Приводятся кондуктометрический метод определения содержания карбонатов в гидроокисях. Карбонаты разлагаются серной кислотой, CO_2 поглощается в NaOH 0,005 н с прибавлением 4%-ного бутилового спирта. Проводимость измеряется при помощи монтажа с прямым чтением. Предлагаемый монтаж можно применять и для кондуктометрических титрований.

MÉTHODE CONDUCTOMÉTRIQUE POUR LA DÉTERMINATION DES CARBONATES DES HYDROXYDES

(Résumé)

Les auteurs exposent une méthode conductométrique pour la détermination du contenu en carbonates des hydroxydes. Les carbonates se décomposent par l'acide sulfurique, CO_2 est absorbé en NaOH 0,005 n avec addition d'alcool butylique à 4%. La conductibilité se mesure par un montage à lecture directe. Le montage préconisé se prête aussi aux titrages conductométriques.

ÜBER DIE α -DIOXIMIN-KOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXV)*

Kobalt(III)-Cyclopentandion-Dioximin-Komplexe mit Toluidinen

Akad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI und LADISLAU SZOTYORI

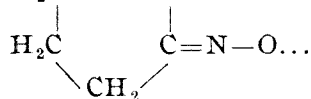
In früheren Arbeiten haben wir über die Bildung einer Reihe von Kobalt(III)-Komplexen berichtet, die durch Wechselwirkung von Kobalt(III)-Derivaten mit 1,2-Cyclohexandion-Dioxim (Nyoxim) [1], oder bei der Luftoxydation einer wässrigen-alkoholischen Lösung von Kobalt(II)-Salzen und dem obenerwähnten alicyclischen Dioxim in Gegenwart von aromatischen Aminen entstehen [2–3].

Einige physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Löslichkeit, Farbe und thermische Stabilität der Dioximin-Chelate sind auch von der Natur der Chelatbildner beeinflusst. Dieses Phänomen erscheint nicht nur bei den Dioximen mit sehr abweichender Molekülstruktur (Dimethylglyoxim, Benzylloxim, Furyldioxim), sondern auch bei den homologen alicyclischen Dioximen. Von den letzteren Verbindungen wurden nur das Cyclohexandiondioxim und das Cycloheptandion-Dioxim für analytische Zwecke verwendet. Ihre Ni(II)- und Pd(II)-Chelate scheiden sich quantitativ in einem weiten pH-Bereiche (pH = 3–12) aus.

Die Eigenschaften der entsprechenden 1,2-Cyclopentandion-Dioximderivate zeigen erhebliche Abweichungen. Kobalt(III)-Verbindungen mit diesem niedrigen Homolog der vicinalen alicyclischen Dioxime sind unbekannt.

Wir haben uns überzeugt, dass das 1,2-Cyclopentandion-Dioxim sehr leicht Dioximinkomplexe mit Kobalt(III) bildet.

Es wurden 3 Typen von Chelaten mit zwei Dioximgruppen erhalten: $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2\text{X}_2]^-$, $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2\text{Amin X}]$ und $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Amin})_2]^+$, wo „X“ = Cl, Br, J NCS und CN, „Amin“ aromatische und heterocyclische Amine und „CpdoxH“ die Atomgruppe: $\text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C}=\text{N}-\text{OH}$



* XXIV. Mitteilung: Attila Soó, Csaba Várhelyi und Agneta Sipos, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 13 (1), 1968, im Druck.

Neu dargestellte Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2]\text{X}$

Nr.	Verbindung Summenformel	Synthesedaten	Ausbeute in % d. Th.	Mol. Gew. ber.	Analyse		
					Charakteristik	Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]\text{Br}$	20 ml 30 proz. HBr	28	607,2	Braune, unregelmässige Prismen	Co 9,70 N 13,84	9,59 13,60
2	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]\text{Br}$	analogerweise	42	607,2	Unregelmässige gelbbraune Platten	Co 9,70 N 13,84	9,72 13,74
3	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]\text{NO}_3$	5 g NaNO_3 in 50 ml. W.	35	589,3	Braune Prismen	Co 10,00 NO_3 10,52	10,10 10,76
4	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2][\text{NO}_3$	analogerweise	45	589,3	Gelbbraune Prismen	Co 10,00 NO_3 10,52	9,86 10,40
5	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]\text{ClO}_4$	100 ml 5 proz. HClO_4	50	626,6	Gelbbraune Tafeln	Co 9,40 N 13,40	9,22 13,30
6	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]\text{ClO}_4$	analogerweise	60	626,6	Rechtanguläre, braune Platten	Co 9,40 N 13,40	9,17 13,25
7	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]\text{BF}_4$	100 ml 2 proz. NaBF_4	45	614,3	Lange, gelbbraune Plättchen	Co 9,59 N 13,68	9,60 13,80
8	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]\text{BF}_4$	analogerweise	55	614,3	Gelbbraune Platten	Co 9,59	9,52
9	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	100 ml 1,5 proz. Erdmann-salz	65	804,5	Gelbe, mikrokristalline Masse	Co 14,65 N 20,89	14,46 20,70
10	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	analogerweise	75	804,5	Gelbbraune, mikrokristalline Masse	Co 14,65 N 20,89	14,39 20,75
11	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	200 ml 1 proz. Reinecke-salz	90	845,9	Gelbliche, mikrokristalline Masse	N 19,87 S 15,16	19,75 15,35
12	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	Analogerweise	92	845,9	Aggregate aus sehr kleinen braunen Nadelchen	N 19,87 S 15,16	19,80 15,26
13	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]$ $[\text{Cr}(\text{Anilin})_2(\text{NCS})_4]$	2 g Ammoniumrhodanilat in 150 ml 20 proz. Äthanol	75	998,1	Gelbbraune mikrokristalline Masse	N 16,86 S 12,90	16,95 12,75
14	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]$ $[\text{Cr}(\text{Anilin})_2(\text{NCS})_4]$	Analogerweise	85	998,1	Gelbbraune mikrokristalline Masse	S 12,90	12,83
15	$[\text{Co}(\text{CpoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]_3$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	100 ml 2 proz. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	90	1983,0	Aggregate aus hellbraunen unregelmässigen Plättchen	N 16,96 S 9,70	16,75 9,46
16	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	Analogerweise	95	1983,0	Sehr kleine, braune Plättchen	S 9,70	9,63
17	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]$ Pikrat	200 ml 1 proz. Pikrinsäure	90	755,6	Kleine, hellbraune Nadelchen	Co 7,80	7,70
18	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]$ Pikrat	Analogerweise	95	755,6	Gelbe, kleine Nadeln	Co 7,80	7,66
19	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol.})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	100 ml 1,5 proz. $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	25	908,6	Braune Prismen	Co 12,97 N 18,49	12,58 18,70
20	$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Tol.})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	Analogerweise	35	908,6	Kleine braune Prismen	Co 12,97 N 18,49	12,57 18,48

CpdoxH = $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$

Die Cyclopentandion-Dioximchelate, ebenso wie die analogen Cyclohexandion-Dioximderivate lösen sich leichter im Wasser oder in verdünntem Äthanol, als die entsprechende Dimethylglyoxim- und Benzylidioxim-Chelate. Aus unseren thermogravimetrischen Messungen geht hervor, dass die obenerwähnten $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2]X$ Komplexsalze eine kleinere thermische Stabilität haben, als die $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]X$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]X$ -Analoge [4].

In dieser Arbeit beschreiben wir 20 Salze der neuen stellungsisomeren $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{meta-Toluidin})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{para-Toluidin})_2]^+$ -Kationen. Diese Substanzen wurden aus der wässrigen-alkoholischen Lösung der entsprechenden Acetate durch doppelte Umsetzung mit einfachen und Komplexanionen, wie Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{Anilin})_2(\text{NCS})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ und Pikrinsäure erhalten. Die kleinste Löslichkeit im Wasser haben die Derivate der Rhodanatochrom (III)-Säuren und die der Pikrinsäure, analogerweise wie im Falle der Cyclohexandion-Dioximchelate und Dimethylglyoxim-Komplexe.

Für die Erklärung einiger Strukturfragen wurden spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

Die $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2]X$ -Salze zeigen eine neue Art von Strukturisomerie mit den $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Anilin})_2]X$ -Komplexen.

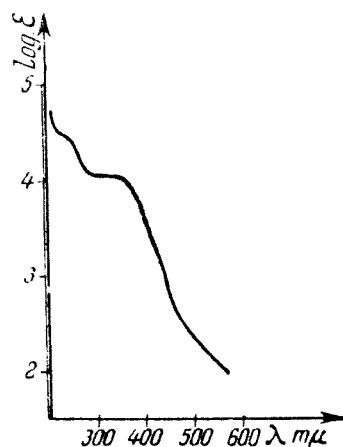
Experimenteller Teil. *Darstellung des 1,2-Cyclopentandion-Dioximes.* Das 1,2-Cyclopentandion wurde aus Cyclopentanon durch Bromierung in einer verdünnten Essigsäurelösung und nachfolgender Hydrolyse und Oxydation des gebildeten Cyclopentanolons durch Eisen(III)-chlorid nach der Methode von A c h e s o n [5] hergestellt. Das erhaltene Cyclopentandion wird in das Dioxim umgesetzt, indem man zu dem Diketon ein Gemisch von Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxid im Eiswasser — analogerweise der Synthese des 1,2-Cyclohexandion-Dioximes [6] — hinzugibt. Dies wird zur Herstellung von Komplexsalzen ohne vorhergehende Reinigung verwendet.

$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2]$ acetat-Lösungen. 5,1 g 1,2-Cyclopentandion-Dioxim (40 mMol) werden in 200 ml Äthanol unter Zugabe von 60 mMol Toluidin (6,7 g meta- bzw. para-Toluidin) gelöst. 4,98 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20 mMol) werden in 100 ml Wasser aufgelöst. Die Mischung beider Lösungen wird mit einem starken Luftstrom oxydiert. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nach 5–6 Stunden von Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und mit 50 proz. Äthanol auf 500 ml Volumen aufgefüllt. 50 ml von dieser Stammlösung enthalten 2 mMol $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2]$. Acetat. Aus der so hergestellten Stammlösung erhält man die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung. Es wurden 20 neue Komplexsalze dargestellt. Die Versuchsdaten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Substanzen wurden nach 1 bis 2 stündigem Stehenlassen auf einer Nutsche abgesaugt, dreimal mit wenig Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die neuen Komplexkationen werden leicht an Kationenaustauschharzen, wie Amberlit IR 120, aus verdünnten alkoholischen Lösungen der $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2]\text{ClO}_4$ -Salze adsorbiert.

Spektroskopische Untersuchungen. Die Lichtabsorption von $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Toluidin})_2] \text{Br}$ wurde in Äthanol gemessen. Die Spektren der obenerwähnten Komplexe sind der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]X$ und $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]X$ sehr ähnlich, die in früheren Arbeiten [2, 3, 7, 8] untersucht wurden. Die Absorptionsspektren zeigen 4 wenig ausgeprägte Maxima bei 450–500, 350–400, 290–310 und 250 m μ .

Die Ultrarotspektren von $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Toluidin})_2]\text{Br}$ wurden mit einem UR 10 Spektrophotometer (Carl Zeiss, Jena) gemessen. Die Substanzen wurden in KBr gepresst untersucht. In diesen Spektrogrammen werden



A b b. 1. Absorptionsspektrum von $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$.

UV-Spektraldaten einiger $[\text{Co}(\text{Dioxim})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Komplexe

Verbindung	$\lambda_1 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_3$	$\lambda_4 \text{ m}\mu$	$\log \epsilon_4$
$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol})_2]\text{Br}$	480	2,05	425	3,05	375	4,10	250	4,40
$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol})_2]\text{Br}$	500				300			
$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Tol})_2]\text{Br}$	480	2,05	425	3,00	375	4,10	250	4,45
					305	4,10		
$[\text{Co}(\text{NiioxH})_2(\text{Anilin})_2]\text{Br}$	500	2,23	420	3,10	320	4,14	248	4,37

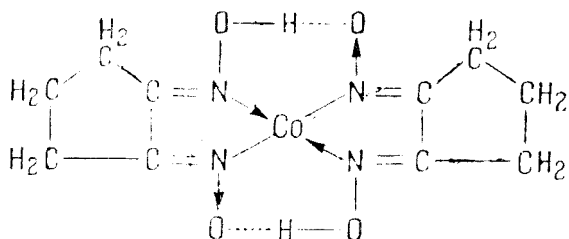


Abb. 2. Geometrische Strukturform des $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2]$ Radikals.

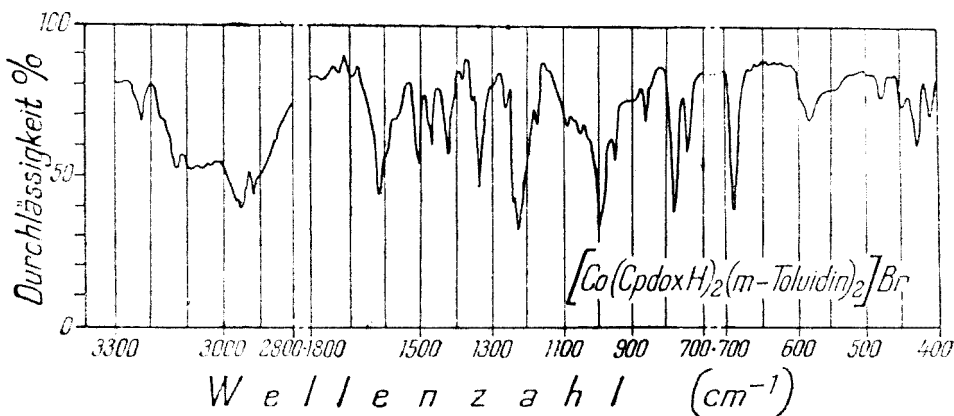
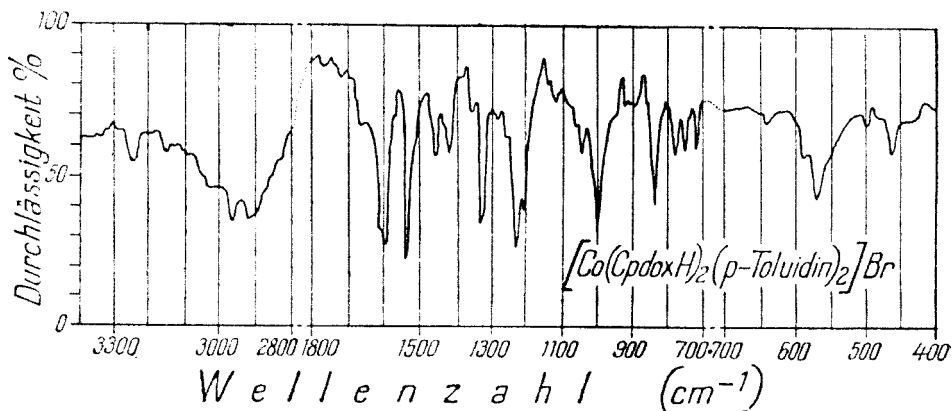


Abb. 3. und 4. Das Ultraspektrum von: $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{p-Toluidin})_2]\text{Br}$.

bei 3200–3100 cm^{-1} die $\nu\text{N-H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten aromatischen Amine beobachtet. Es ist wahrscheinlich, dass die bei 1600–1610 cm^{-1} auftretende Bande der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Bei den analogen Dimethylglyoximin- und Cyclohexandiondioximin-Komplexen erscheinen diese Frequenzen bei niedrigeren Werten: 1570–1580 cm^{-1} . Bei 1218 und 1030 cm^{-1} treten die $\nu\text{N-OH}$ und $\nu\text{N-O}$ -Frequenzen der koordinierten Cyclopentandiondioxim-Moleküle auf. Bei den analogen Kobalt(III)-dimethylglyoximin-Komplexen erscheinen diese Banden bei 1240 und 1090 cm^{-1} .

Es ist bemerkenswert, dass wir eine schwache Bande um 1720–1750 cm^{-1} in diesen Spektrogrammen finden, welche, analogerweise mit den Kobalt(III)-dimethylglyoximin-Komplexen, der intramolekularen Wasserstoffbindung des $\text{Co}(\text{CpdloxH})_2$ -Radikals zuzuordnen ist. Das Auftreten dieser Bande ist ein direkter Beweis für die Planarkonfiguration des $\text{Co}(\text{CpdloxH})_2$ -Restes. (Abb. 2.)

Die Verschiebung der $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{N-O}$ und $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der freien nichtkoordinierten Liganden nach niederen Werten bei Komplexbildung beweist, dass die neuen $[\text{Co}(\text{CpdloxH})_2(\text{Toluidin})_2]^+$ -Kationen einen kovalenten Charakter haben [9, 10]

(Eingegangen am 15. März 1968)

LITERATUR

1. Cs. Várhelyi, L. Szotyori und J. Edler, *Revue roum. chim.*, **11**, 497 (1966).
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **11** (1) 33 (1966).
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **12** (2) 133 (1967).
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Kékedy, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **10** (1), 19 (1965).
5. R. M. Acheson, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4232.
6. C. C. Hach, C. V. Banks und H. Diehl, *Org. Synth. Coll. Bd. IV*, S. 40.
7. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **8**, 113 (1963).
8. R. Ripan, Cs. Várhelyi und J. Ürmösi, *Z. anorg. Chem.*, **332**, 95 (1964).
9. A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 473 (1955).
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg, *Studii și cercetări chim., Fil. Cluj*, **14**, 227 (1963)

DESPRE DIONIMATI METALELOR TRANZIȚIONALE (XXV)

Ciclopentandion-dioximați cobaltici cu toluidine

(Rezumat)

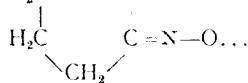
S-a studiat formarea chelaților cobaltici cu 1,2-ciclopentandiondioxima și cu unele amine aromatice izomere, ca meta- și para-toluidina. Prin oxidarea cu aer a unui amestec format din $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dioxima și amina respectivă, în soluții apoase alcoolice se formează cationi complecși izomeri de poziție: $[\text{Co}(\text{CpdloxH})_2(\text{m-toluidin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{CpdloxH})_2(\text{p-toluidin})_2]^+$. Compoziția acestora s-a dovedit pe cale chimică obținându-se 20 de săruri noi prin reacții de dublu schimb cu anioni simpli și complecși (vezi tabelul I).

Măsurătorile spectrofotometice în UV și IR arată o analogie profundă cu derivații analogi ai dimetilgloximei și 1,2-ciclohexan-diondioximei. Sărurile de tipul $[\text{Co}(\text{CpdloxH})_2(\text{Toluidin})_2]\text{X}$ și cele de tipul $[\text{Co}(\text{NioxH})_4(\text{anilin})_2]\text{X}$, descrise într-o lucrare anterioară prezintă un nou caz de izomerie structurală.

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXV)*Кобальтовые циклопентандиондиоксиматы с толуидинами*

(Резюме)

Изучено образование кобальтовых хелатов с 1,2-циклопентандиондиоксимом и с некоторыми изомерными ароматическими аминами, как мета- и пара-толуидин. Путём окисления воздухом смеси, составленной из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{—COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, диоксима и соответствующего амина, в спиртоводных растворах образуются комплексные катионы изомеры положения: $[\text{Co}(\text{CrdoxH})_2(\text{m-толуидин})_2]^+$ и $[\text{Co}(\text{CrdoxH})_2(\text{p-толуидин})_2]^+$, где „CrdoxH” = $\text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} = \text{N} \text{---} \text{OH}$



Их состав доказан химическим путём. Было получено 20 новых солей посредством реакций замещения простыми и комплексными анионами (см. таблицу 1).

Спектрофотометрические измерения в УФ и ИК областях показывают значительную аналогию с аналогичными производными диметилглиоксима и 1,2-циклогександиондиоксима. Соли типа $[\text{Co}(\text{CrdoxH})_2(\text{толуидин})_2]\text{X}$ и соли типа $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{анилин})_2]\text{X}$, описанные в одной из предыдущих работ, представляют новый случай структурной изомерии.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXVI)

Détermination potentiométrique des constantes de formation des complexes alumino-mandéliques

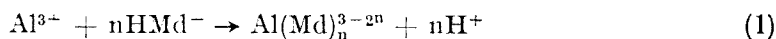
par

LIVIU ONICU et EUGENIA SCHMIDT

La recherche de l'interaction de l'ion Al^{3+} avec l'ion mandélique est assez récente; la première publication portant sur ce sujet date de 1960 [1]. Les auteurs concluent à la formation de trois complexes alumino-mandéliques dont les rapports de combinaison sont: 1 Al à respectivement 1, 2 et 3 mandélates. Les mêmes composés se forment aussi en milieux non aqueux, au contact de l'aluminium avec le mandélate alcalin [2].

L'interaction signalée par nous est tout à fait analogue à celle trouvée dans le cas d'autres hydroxyacides: salicylique, tartrique, β -résorcylique [3-5]. Mais, puisque la constante d'acidité K_{a1} du carboxyle mandélique est assez proche de la première constante d'hydrolyse K_{h1} de l'ion Al^{3+} dans l'eau ($K_{a1} = 4,29 \cdot 10^{-4}$ contre $K_{h1} = 1,1 \cdot 10^{-5}$), la diminution de pH, constatée dans les solutions contenant Al^{3+} additionnée de mandélate de sodium (fig. 1) est moins prononcée que chez le salicylate [3] et le tartrate [4].

On a essayé de mettre en évidence la formation successive des complexes alumino-mandéliques, suivant la méthode utilisée déjà chez les alumino- β -résorcylates [5]. Malheureusement, les mélanges continus alumino-mandéliques ne présentent aucun écartement d'additivité des extinctions des composants. Toutefois, ce comportement a été mis en évidence à l'aide de l'extraction de l'acide mandélique libéré par les réactions suivantes:



où $HMD^{-} = C_6H_5CH(OH)COO^{-}$ et $Md^{2-} = C_6H_5CH(O^{-})COO^{-}$.

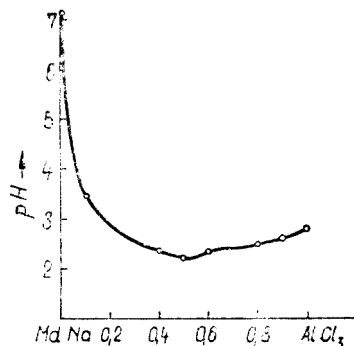
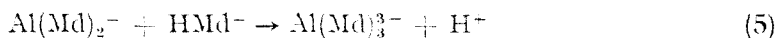
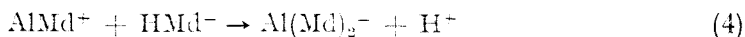
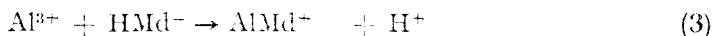


Fig. 1. pH des mélanges continus $Al^{3+} + C_6H_5 \cdot CH_2CHOH \cdot COONa$.

Les résultats de l'extraction, contenus dans le tableau 1 attestent la formation successive des complexes alumino-mandéliques, solubles et incolores, ayant les rapports de combinaison 1:1, 1:2 et 1:3, par les réactions :



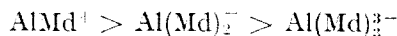
Tant que la concentration des composants est assez grande, l'ion H^- libéré par les réactions (3--5) transforme une quantité équivalente d'ions HMd^- en acide mandélique H_2Md , qui peut s'extraire à l'éther éthylique. Dans ce cas, le coefficient n des réactions (1) et (2) prend successivement les valeurs 1, 2 et 3.

Tableau 1

Extraction de H_2Md

Rapport molaire Al: HMd^-	Moles H_2Md extraits pour 1 Al	Se rapproche de
0:1	0,49	0,5
5:1	0,495	0,5
1:1	0,5	0,5
1:2	0,98	1,0
1:4	1,97	2,0
1:50	2,25	—
1:100	2,90	3,0

Les constantes de formation des alumino-mandélates. Les constantes de formation des complexes alumino-mandéliques ont été calculées par la méthode potentiométrique de Bjerrum [7]. Les résultats démontrent que la stabilité décroît dans la série



Les calculs ont été effectués en utilisant les données expérimentales fournies par les titrations potentiométriques suivantes (fig. 2) :

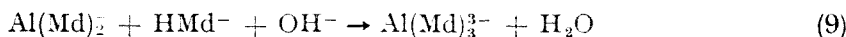
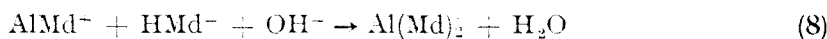
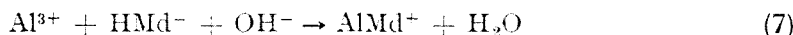
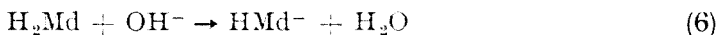
H_2Md , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ avec NaOH , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (courbe 1)

H_2Md , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ avec NaOH , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (courbe 2)

H_2Md , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $1,33 \cdot 10^{-3}\text{M}$ avec NaOH , $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (courbe 3)

en présence de NaNO_3 , pour maintenir la force ionique à 0,2.

Les réactions qui ont lieu pendant l'addition de la soude, sont les suivantes :



La détermination du nombre moyen de ligands \bar{n} , engagés par un ion Al^{3+} a été faite à l'aide des courbes 1, 2 et 3 de la fig. 2, considérant qu'à un pH donné, les distances horizontales qui séparent les courbes 1-2 et 1-3 constituent une mesure exacte du supplément $\Delta[NaOH]$ de NaOH donné aux réactions (7) à (9) par rapport à (6). Cette consommation supplémentaire de soude rapportée à 1 Al est équivalente au nombre de moles \bar{n} de ligands engagés en complexe. La concentration des ions Md^{2+} à un pH donné est calculé selon l'égalité :

$$[H_2Md]_{total} = [HMd^-] + [Md^{2+}] + [AlMd^+] + 2[Al(Md)_2^-] + 3[Al(Md)_3^{3-}]$$

en considérant la dissociation de l'hydrogène oxydrique [8].

$$K_{a_1} = \frac{[Md^{2+}][H^+]}{[HMd^-]} = 4,07 \cdot 10^{-17} \quad (11)$$

et en tenant compte qu'à un pH donné est satisfaite l'égalité suivante :

$$[AlMd^+] + 2[Al(Md)_2^-] + 3[Al(Md)_3^{3-}] = \Delta[NaOH] \quad (12)$$

on arrive à :

$$[Md^{2+}] = \frac{[H_2Md]_{total} - \Delta[NaOH]}{1 + 2,46 \cdot 10^{16}[H^+]} \quad (13)$$

Sur la fig. 3 on a représenté les courbes de formation correspondant aux mélanges 1 Al : 20 H_2Md et, respectivement à 1 Al : 15 H_2Md , dans la domaine de pH compris entre 4,25 et 7,75.

A partir de ces courbes de formation ont été calculées les constantes de formation k_1 suivantes :

Mélange

1 Al : 20 H_2Md 1 Al : 15 H_2Md

$k_1 = \frac{[AlMd^+]}{[Al^3+][Md^{2+}]} =$	$8,32 \cdot 10^{13}$	$1,42 \cdot 10^{14}$
$k_2 = \frac{[Al(Md)_2^-]}{[AlMd^+][Md^{2+}]} =$	$7,42 \cdot 10^{12}$	$1,13 \cdot 10^{13}$
$k_3 = \frac{[Al(Md)_3^{3-}]}{[Al(Md)_2^-][Md^{2+}]} =$	$6,61 \cdot 10^{11}$	$8,92 \cdot 10^{11}$

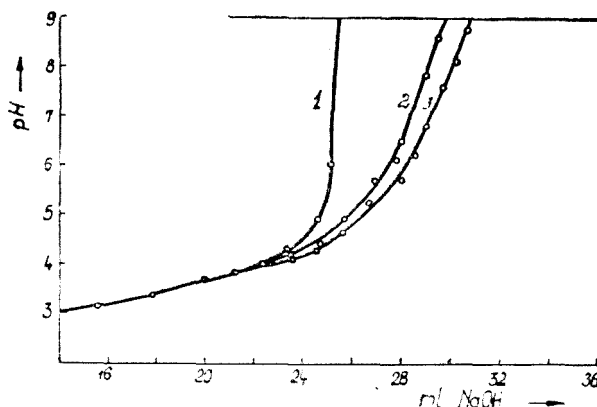


Fig. 2. Titrage des mélanges $Al^{3+} + H_2Md$ (2,3) et de l'acide H_2Md (1).

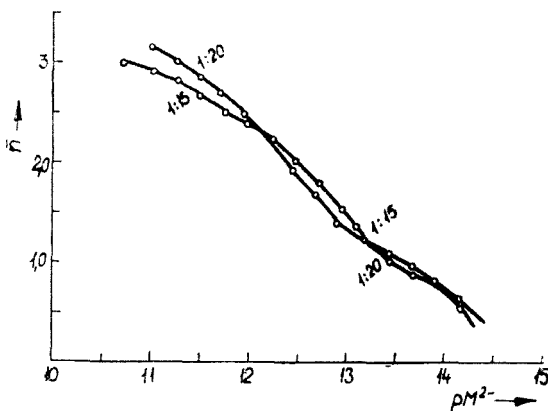


Fig. 3. Courbes de formation correspondant aux mélanges 1 Al : 20 H_2Md et 1 Al : 15 H_2Md .

En utilisant les formules de convergence et en effectuant les moyennes, on arrive aux valeurs suivantes :

$$\bar{k}_1 = 8,18 \cdot 10^{13} \quad \bar{k}_2 = 9,8 \cdot 10^{12} \quad \bar{k}_3 = 9,63 \cdot 10^{11}$$

(Manuscris rețu le 15 mars 1968)

BIBLIOGRAPHIE

1. S. N. Srivastava et Manohar, J. Indian Chem. Soc. **37**, 299 (1960).
2. A. K. Rai, R. K. Mehrotra et R. C. Mehrotra, J. prakt. Chem., **20**, 105 (1963).
3. I. Cădăriu et L. Oniciu, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **10**, 113 (1959).
4. I. Cădăriu et L. Oniciu, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **5**, 95 (1954). W
5. L. Oniciu et E. Schmidt, Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R. **11**, 363 (1963).
6. L. Oniciu, E. Schmidt et I. Cădăriu, Rev. Roumaine Chim., **9**, 849 (1964).
7. J. Bjerrum, *Metal Amine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
8. B. Csiszár, M. Halmos, M. Beck et P. Szarvas, *Magyar Kém. Folyóirat*, **70**, 214 (1964).

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICI (XXVI)

Determinarea potențiometrică a constantelor de formare a complexilor aluminomandelici

(Rezumat)

Interacțiunea dintre ionul Al^{3+} și anionul mandelat duce la formarea succesivă a 3 complecși aluminomandelici (1:1; 1:2 și 1:3) ale căror constante de formare sînt: $8,18 \cdot 10^{13}$; $9,8 \cdot 10^{12}$ și respectiv $9,63 \cdot 10^{11}$.

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXVI)

Потенциометрическое определение констант образования алюминоминдальнокислых комплексов

(Резюме)

Взаимодействие между ионом Al^{3+} и миндальнокислым анионом приводит к последовательному образованию 3 алюминоминдальнокислых комплексов (1:1; 1:2 и 1:3), имеющих следующие константы образования: $8,18 \cdot 10^{13}$, $9,8 \cdot 10^{12}$ и, соответственно, $9,63 \cdot 10^{11}$.

STUDIUL SEPARĂRII CROMATOGRAFICE A UO_2^{2+} DE UNII PRODUȘI DE FISIUNE PE RĂȘINĂ VIONIT CS-2

de

GHEORGHE MARCU și VIOREL SĂCELEAN

În această lucrare s-a urmărit accesibilitatea utilizării rășinii Vionit CS-2 (producție proprie, șarja 79), cationit sulfonic puternic acid pe bază de polistiren-divinilbenzen, pentru efectuarea separării rapide a UO_2^{2+} de unii produși de fisiune pe coloană cu dimensiuni mici.

Pentru eluția UO_2^{2+} de pe coloană s-a folosit o soluție apoasă de tiocianat de amoniu acidulată cu acid clorhidric.

După cum se va arăta mai departe, tot cu această soluție se eluează Zn^{2+} și Cs^+ , în timp ce Sr^{2+} , Y^{3+} și Eu^{3+} rămân pe coloană, fiind eluate ulterior cu o soluție apoasă de acetat de amoniu.

Eluenții menționați au fost utilizați cu succes și de către alți autori la eluția UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , Eu^{3+} și a altor elemente de pe cationiți puternic acizi. De exemplu, A. K. Majumdar și B. K. Mitra [1] eluează cu tiocianat (soluție neutră) UO_2^{2+} și Zn^{2+} , iar cu acetat de amoniu M. Honda [2] eluează Sr^{2+} de pe Dowex-50, O. M. Lilova și B. K. Preobrajenski [3] tot Sr^{2+} de pe microcoloane cu Dowex-50 și KU-2. Helga Auer-Welsbach și colaboratorii [4] eluează Y^{3+} de pe Dowex-50X8, E. H. Ward și G. R. Choppin [5] eluează Y^{3+} și Eu^{3+} de pe Dowex-50.

Partea experimentală. Pentru efectuarea separărilor s-a folosit o coloană de sticlă cu $l = 100$ mm și $\Phi = 2$ mm, umplută cu rășină de granulație $\sim 15-20$ μ . Drept eluenți s-a folosit o soluție de NH_4SCN 2M în HCl 0,2 M pentru UO_2^{2+} , Zn^{2+} și Cs^+ , iar pentru Sr^{2+} , Y^{3+} și Eu^{3+} o soluție de NH_4CH_3COO 2 M. Viteza de curgere a eluanților, realizată cu ajutorul unei presiuni de 1-2 at., a fost de ~ 1 picătură/35 sec., volumul liber al coloanei, $V_0 = 4$ picături, iar volumul unei picături $\sim 1/34$ ml.

Rășina se trece în forma H cu HCl 10% se spală cu apă, se tratează cu o soluție $\sim 2,4$ M de NH_4SCN în HCl 0,2M pînă la eliminarea completă a urmelor de fier pe care le conține, se tratează din nou cu HCl 10% și apoi se spală cu apă pînă la îndepărtarea HCl.

Înainte de eluția $Sr^{2+} + Y^{3+}$ și a Eu^{3+} s-a trecut peste coloană 1 ml de NH_4SCN 2 M în HCl 0,2M și după aceasta s-au eluat cu NH_4CH_3COO 2M.

Rezultatele separărilor efectuate se văd în fig. 1, unde numărul picăturilor reprezintă numărul de picături după scăderea volumului liber al coloanei.

Discuții. Pentru eluția UO_2^{2+} s-a luat în considerare studiul echilibrelor complexilor de UO_2^{2+} cu SCN^- în soluție apoasă, efectuat de către B. P. Vasilev și P. S. Muhiina [6] și putem admite că, în condițiile de lucru descrise, UO_2^{2+}

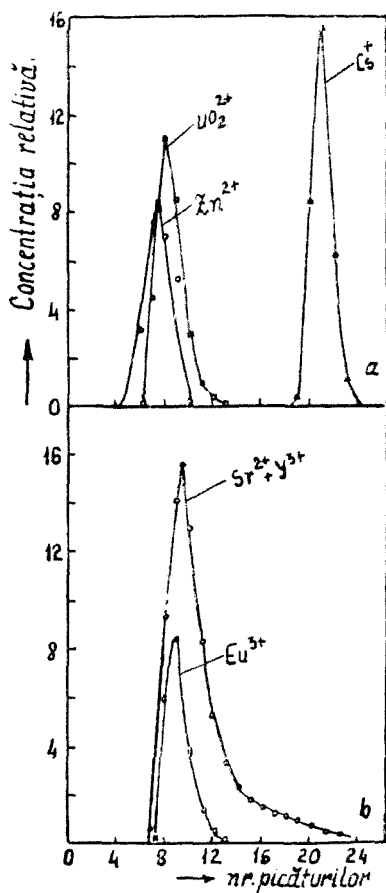


Fig. 1 Curbele de eluție ale Zn^{2+} , UO_2^{2+} și Cs^+ cu NH_4SCN 2M în HCl 0,2M și ale $Sr^{2+} + Y^{3+}$ și Eu^{3+} cu NH_4CH_3COO 2M.

se eluează sub formă de $UO_2(SCN)_2$. Acidularea soluției de NH_4SCN îmbunătățește eluția UO_2^{2+} . Într-adevăr, eluind UO_2^{2+} de pe rășină în forma NH_4 numai cu soluție de NH_4SCN 2M, curba de eluție a fost mult mai prelungită.

Din determinarea în condiții dinamice a coeficienților de separare după raportul pozițiilor maximelor vîrfurilor zonelor Zn^{2+} , UO_2^{2+} și Cs^+ , $\alpha_{\frac{UO_2^{2+}}{Zn^{2+}}} = 1,18$ și $\alpha_{\frac{UO_2^{2+}}{Cs^+}} = 4,25$, rezultă că se poate face o separare foarte slabă a UO_2^{2+} de Zn^{2+} și o separare bună a UO_2^{2+} de Cs^+ .

Separarea UO_2^{2+} de $Sr^{2+} + Y^{3+}$ și Eu^{3+} se face integral, deoarece acestea nu se eluează cu NH_4SCN 2M în HCl 0,2M.

Avînd în vedere proprietățile chimice asemănătoare ale Y^{3+} și Eu^{3+} cu restul pămînturilor rare, putem considera posibilă separarea rapidă pe microcoloană a UO_2^{2+} și de aceste elemente.

(Intrat în redacție la 7 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. A. K. Majumdar și B. K. Mitra, Z. analyt. Chem., **208**, 1 (1965).
2. M. Honda, Japan Analyst, **3**, 132 (1954); Chem. Abstr. **48**, 9868 (1954).
3. O. M. Lilova și B. K. Preobrajenskii, Radiokhimiya, **2**, 731 (1960).
4. H. Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler și A. Brukl, Monatsh. **93**, 1388 (1962).
5. E. H. Ward și G. R. Choppin, J. Inorg. Nuclear Chem. **27**, 459 (1965).
6. V. P. Vasiliev și P. S. Muhina, Izvest. VUZMVO SSSR., Khim. i khim. Tekhnol. **7**, 711 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ UO_2^{2+} ОТ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ НА СМОЛЕ VIONIT CS-2

(Резюме)

Румынский катионит VIONIT CS-2 можно использовать при скоростном отделении на микроколоне UO_2^{2+} от Cs^+ , $Sr^{2+} + Y^{3+}$ и Eu^{3+} . Отделение UO_2^{2+} от Zn^{2+} очень тяжелое, так как коэффициент отделения близок к единице. Элюция UO_2^{2+} , Zn^{2+} и Cs^+ произведена с раствором NH_4SCN 2 М в HCl 0,2 М, а элюция $Sr^{2+} + Y^{3+}$ и Eu^{3+} — с раствором NH_4CH_3COO 2М.

THE STUDY OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF UO_2^{2+} FROM SOME FISSION PRODUCTS ON THE RESIN VIONIT CS-2

(Summary)

The Romanian cationite Vionit CS-2 may be used for the rapid separation of UO_2^{2+} from Cs^+ , $Sr^{2+} + Y^{3+}$ and Eu^{3+} on microcolumn. The separation of UO_2^{2+} from Zn^{2+} is very difficult since the separation coefficient is closed to unit. The elution of UO_2^{2+} , Zn^{2+} and Cs^+ was performed using the 2M NH_4SCN solution in 0.2 M HCl , while for $Sr^{2+} + Y^{3+}$ and Eu^{3+} the 2M NH_4CH_3COO solution was used.

SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE POLIFOSFATULUI DE TRIETILEN DIAMIN CROM(III)

de

C. STANISAV și R. MARIAN

Combi-na-țiile oxigenate ale fosforului se aseamă-nă cu combi-na-țiile similare ale carbonului și siliciului, mai ales prin capacitatea de a forma polimeri [1].

În anul 1833 T h. G r a h a m [2, 3] a arătat că prin încălzirea fosfatului primar de sodiu se formează la început pirofosfat acid de sodiu, din care pe urmă rezultă două substanțe diferite, ambele avînd însă raportul $\text{Na} : \text{P} = 1 : 1$. Una din aceste substanțe greu solubilă în apă, a fost denumită sarea lui M a d r e l l [4]. Cealaltă substanță, solubilă în apă și cunoscută în literatură sub denumirea de sarea lui Graham, este un polifosfat de sodiu macromolecular cu aspect sticios.

Cea mai veche lucrare în domeniul fosfaților a fost cea dată de T h o m a s G r a h a m [5], care a clasificat toți fosfații în trei clase: ortofosfați, pirofosfați și metafosfați.

Această clasificare a provocat ulterior confuzii în literatură privind chimia fosfaților.

După cercetările recente [6, 7, 8] clasificarea fosfaților este următoarea:

Metafosfați cu compoziția $(\text{MPO}_3)_n$. În această clasă aparțin săruri care formează anioni ciclici. Cei mai cunoscuți reprezentanți sînt trimeri $(\text{NaPO}_3)_3$ și tetrameri $(\text{NaPO}_3)_4$. Prin cromatografie pe hîrtie, J. P. E b e l [9] a pus în evidență pentametafosfați, iar E. T h i l o și colaboratorii [10] au obținut și izolat hexametafosfat de sodiu ciclic. Mono- și dimetafosfați nu s-au putut prepara.

Polifosfații liniari-neramificați formează o serie polimeră omoloagă cu formula generală $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ în care n poate lua toate valorile de la 1 — 10⁶ [7]. Printre alți reprezentanți se enumeră și sarea lui Graham, care are probabil formulă $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Fosfați rețelari care se împart în 4 subgrupe: a) *izo polifosfați*, b) *izometafosfați*, c) *ultrafosfați*: raportul între O : P este cuprins între 3 și 2,5, iar raportul $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 < 1$, d) diferite forme de oxizi ai fosforului (V) în care raportul P : O = 1 : 2,5 cu sarcina zero.

În prezenta lucrare se face un studiu asupra polifosfatului de trietilendiamin crom(III).

Prepararea polifosfatului de trietilendiamin crom(III) Pentru prepararea acestui polifosfat avem nevoie de $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$, care a fost preparat după datele din literatura [11]. Polifosfat de sodiu, care s-a preparat prin calcinarea fosfatului primar de sodiu la 900°C , într-o capsulă de platină și răciră bruscă a topiturii obținute. Se dizolvă 20 g polifosfat de sodiu în 100 ml H_2O și 30 g $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ în 100 ml apă. Se amestecă cele două soluții într-o pilnie de separare. După agitare apar două

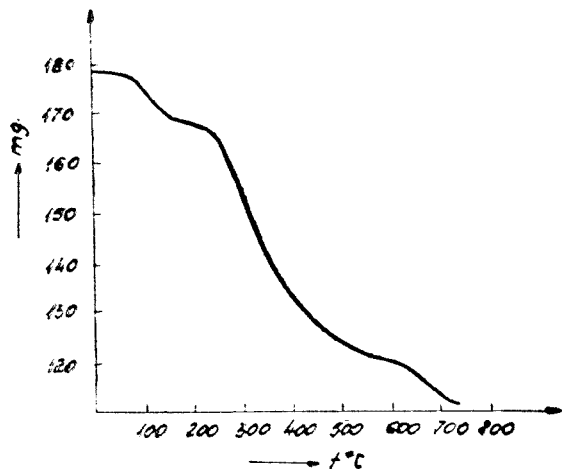
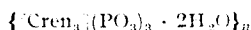


Fig. 1. Curbă de termoliză a polifosfatului de trietilendiamin crom (III).

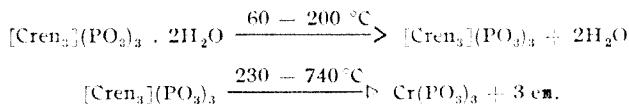
posibilități de determinare a masei moleculare, rezultatele noastre le referim la rapoarte simple de combinare.

Comportarea termică a polifosfatului de trietilendiamin crom(III). Din curba de termoliză



se constată următoarele: pînă la 60°C polifosfatul de trietilendiamin crom(III) nu suferă nici o transformare. Între $60-160^\circ\text{C}$ substanța pierde cele două molecule de apă, scăderea în greutate fiind egală cu 7,14 %, față de 7,12 % calculată. Între $160-230^\circ\text{C}$ nu avem pierdere în greutate. La 230°C începe o nouă pierdere în greutate pînă la 740°C . În acest interval de temperatură substanța pierde cele 3 molecule de etilendiamină, înscrind o pierdere totală de 42,42 %, față de 42,77 %.

Cunoscînd curba de termoliză putem scrie ecuațiile care au loc la diferite temperaturi



S-a făcut apoi analiza rezidului obținut în urma transformărilor descrise anterior. Rezidul este de culoare verde, practic insolubil în apă, acizi minerali sau apă regală. Pentru solubilizare s-a făcut o topitură cu NaKCO_3 . S-a dozat cromul și fosforul.

Calculat: % Cr 17,99 P 32,18

Găsit: % Cr 18,22 P 33,38

Raportul de combinare este de 1 Cr : 3,05 P de unde rezultă că substanța obținută final prin calcinarea polifosfatului de trietilendiamin crom (III) este polifosfat de crom $[\text{Cr}(\text{PO}_3)_3]_n$. De remarcant, că polifosfatul de crom (III) astfel obținut este stabil termic, spre deosebire de alți polifosfați, care începînd cu temperatura de 600°C se topește. $[\text{Cr}(\text{PO}_3)_3]_n$ nu se topește nici la $900-1000^\circ\text{C}$.

Determinarea constantelor de echilibru ale reacțiilor dintre polifosfatul de trietilendiamin crom(III) și clorurile metalelor alcaline. Polifosfatul de trietilendiamin crom(III) este greu solubil în apă. Prin tratarea acestuia cu soluțiile apoase ale

faze. Faza de jos conține polifosfatul de trietilendiamin crom(III) și se culege în alcool etilic, unde prin ședere masa viscoasă se întărește.

Polifosfatul de trietilendiamin crom (III) este de culoare galbenă, greu solubil în apă și alcool, solubil în acizi minerali.

Analizele $[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (505,2)

Calculat: % Cr 10,29; P 18,41; H_2O 7,12.

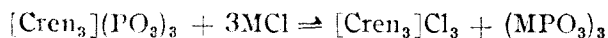
Găsit: % Cr 10,37; P 18,15; H_2O 7,14.

Cromul s-a dozat iodometric. Fosforul se precipită sub forma de sarea de amoniu a acidului 1-fosfo-12-molibdenic și se dozează volumetric. Apa s-a determinat termogravimetric.

Rezultatele analizei elementare ne conduc la următorul raport de combinare: 1 Cr : 2,98 P : 1,98 H_2O .

Pe baza raportului de combinare se atribuie substanței formula brută $\{[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Deoarece anionul polifosfat este macromolecular și polifosfatul de trietilendiamin crom(III) este macromoleculă însă neavînd

clorurilor de litiu, sodiu, potasiu și amoniu are loc o reacție de schimb între $[\text{Cren}_3]^{3+}$ și M^+ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) după următoarea ecuație generală:



Pentru calcularea constantei de echilibru se determină concentrația la echilibru a $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$, care rezultă din reacție.

Constantele de echilibru se calculează în felul următor:



$$K = \frac{[\text{ACl}_3][\text{M}_3\text{P}_3]}{[\text{AP}_3][\text{MCl}]^3}$$

$$[\text{ACl}_3]_{\text{la echilibru}} = [\text{M}_3\text{P}_3]_{\text{la echilibru}}$$

$$[\text{AP}_3]_{\text{inițial}} - [\text{ACl}_3]_{\text{la echilibru}} = [\text{AP}_3]_{\text{la echilibru}}$$

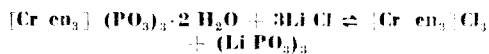
$$[\text{MCl}]_{\text{inițial}} - 3[\text{ACl}]_{\text{la echilibru}} = [\text{MCl}]_{\text{la echilibru}}$$

$\text{ACl}_3 = [\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$; $\text{AP}_3 = [(\text{Cren}_3)(\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$; $\text{M}_3\text{P}_3 = \text{polifosfații de Li, Na,}$

$\text{K, NH}_4, \text{MCl} = \text{LiCl, NaCl, KCl, NH}_4\text{Cl}$.

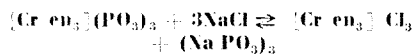
Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabele 1, 2, 3, 4.

Tabel 1



Nr. crt.	$[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M/l inițial	LiCl M/l	K
1	0,020	0,05	$44,08 \cdot 10^{-1}$
2	0,020	0,10	$30,50 \cdot 10^{-1}$
3	0,020	0,20	$7,99 \cdot 10^{-1}$
4	0,020	0,30	$3,29 \cdot 10^{-1}$
5	0,020	0,40	$3,50 \cdot 10^{-1}$
6	0,020	0,50	$2,56 \cdot 10^{-1}$
7	0,020	0,60	$3,09 \cdot 10^{-1}$
8	0,020	0,70	$3,69 \cdot 10^{-1}$
9	0,015	0,40	$3,64 \cdot 10^{-1}$
10	0,015	0,40	$3,70 \cdot 10^{-1}$
11	0,025	0,40	$4,20 \cdot 10^{-1}$
12	0,025	0,40	$3,95 \cdot 10^{-1}$

Tabel 2



Nr. crt.	$[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3$ M/l inițial	NaCl M/l	K
1	0,020	0,05	$39,02 \cdot 10^{-1}$
2	0,020	0,10	$31,30 \cdot 10^{-1}$
3	0,020	0,20	$3,94 \cdot 10^{-1}$
4	0,020	0,30	$3,20 \cdot 10^{-1}$
5	0,020	0,40	$4,15 \cdot 10^{-1}$
6	0,020	0,50	$4,30 \cdot 10^{-1}$
7	0,020	0,60	$3,50 \cdot 10^{-1}$
8	0,020	0,70	$4,60 \cdot 10^{-1}$
9	0,015	0,40	$4,24 \cdot 10^{-1}$
10	0,015	0,40	$4,00 \cdot 10^{-1}$
11	0,025	0,40	$3,10 \cdot 10^{-1}$
12	0,025	0,40	$2,83 \cdot 10^{-1}$

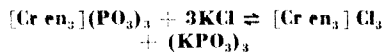
Din rezultatele practice obținute se constată că, constantele de echilibru ale reacțiilor studiate nu sînt esențial influențate de concentrația clorurilor metalelor alcaline, cuprinsă între 0,2–0,7 M/l și nici de cantitatea de polifosfat de trietilen-diamin crom(III) luată în lucru. Constantele de echilibru sînt de ordinul de mărime 10^{-1} .

Tabel 3



Nr. crt.	$[\text{Cr en}_3](\text{PO}_3)_3$ M/l inițial	NH_4Cl M/l	K
1	0,020	0,05	$139,9 \cdot 10^{-1}$
2	0,020	0,10	$63,50 \cdot 10^{-1}$
3	0,020	0,20	$2,41 \cdot 10^{-1}$
4	0,020	0,30	$1,35 \cdot 10^{-1}$
5	0,020	0,40	$1,45 \cdot 10^{-1}$
6	0,020	0,50	$1,21 \cdot 10^{-1}$
7	0,020	0,60	$2,98 \cdot 10^{-1}$
8	0,020	0,70	$2,38 \cdot 10^{-1}$
9	0,015	0,40	$1,78 \cdot 10^{-1}$
10	0,015	0,40	$1,95 \cdot 10^{-1}$
11	0,025	0,40	$2,08 \cdot 10^{-1}$
12	0,025	0,40	$1,98 \cdot 10^{-1}$

Tabel 4



Nr. crt.	$[\text{Cr en}_3](\text{PO}_3)_3$ M/l inițial	K Cl M/l	K
1	0,020	0,05	$111,94 \cdot 10^{-1}$
2	0,020	0,10	$23,50 \cdot 10^{-1}$
3	0,020	0,20	$2,57 \cdot 10^{-1}$
4	0,020	0,30	$2,70 \cdot 10^{-1}$
5	0,020	0,40	$2,90 \cdot 10^{-1}$
6	0,02	0,50	$3,50 \cdot 10^{-1}$
7	0,020	0,60	$3,68 \cdot 10^{-1}$
8	0,20	0,70	$2,17 \cdot 10^{-1}$
9	0,015	0,40	$2,14 \cdot 10^{-1}$
10	0,015	0,40	$2,14 \cdot 10^{-1}$
11	0,025	0,40	$3,48 \cdot 10^{-1}$
12	0,025	0,40	$3,66 \cdot 10^{-1}$

La concentrații mici de 0,05—0,1 M/l ale clorurilor metalelor alcaline constante de echilibru au valori mai mari.

(Intrat în redacție la 16 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. A. V. Pamfilov, N. M. Dombroski, Zhur. obshehei Khim., **23**, 1249 (1953).
2. Th. Graham, Phil. Trans., **2**, 253 (1833).
3. Th. Graham, Pogg. Ann., **32**, 233 (1834).
4. R. Maddrell, Liebigs Ann. Chem., **61**, 53 (1847).
5. Th. Graham, Pogg. Ann., **32**, 61 (1834).
6. J. R. Van Wazer, Fosfor i evo soedinenia, Izdatelstvo Inostronoi literaturi, Moskva, 1962 p. 333—336.
7. E. Thilo, Zhur. priklad. Khim., **29**, 1621 (1956).
8. J. P. Ebel, F. Hossenlopp, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 2219.
9. J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France **1953**, 991.
10. E. Thilo, U. Schülke, Angew. Chem., **75**, 1175 (1963).
11. G. Brauer, Rukovodstvo po preparativnoi neorganiceskoi himii, Izdatelstvo inostrannoi literaturi, Moskva, 1956, p. 623.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФОСФАТА ТРИЭТИЛЕНДИАМИН-ХРОМА(III)

(Резюме)

Авторы изучают полифосфат триэтилендиамин-хрома(III), полученный путём обработки полифосфата натрия $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$. На основе элементарного анализа веществу приписывается формула $\{[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}\}_n$. Путём термоллиза полифосфата триэтилендиамин-хрома(III) получается в конце концов $[\text{Cr}(\text{PO}_3)_3]_n$.

В присутствии хлоридов лития, натрия, калия и аммония имеет место частичное растворение полифосфата триэтилендиамин-хрома (III). Авторы изучили равновесие этого процесса, определяя концентрацию комплексного катиона из раствора, и вычислили константы равновесия, имеющие порядок величины 10^{-1} .

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DU POLYPHOSPHATE DE TRIÉTHYLÈNEDIAMINE
CHROME(III)

(R é s u m é)

Les auteurs étudient le polyphosphate ci-dessus obtenu par traitement du polyphosphate de sodium au $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$. Sur la base de l'analyse élémentaire on attribue à la substance la formule $\{[\text{Cren}_3](\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Par thermolyse le polyphosphate de triéthylènediamine chrome donne finalement $[\text{Cr}(\text{PO}_3)_3]_n$.

En présence des chlorures de lithium, sodium, potassium et ammonium se produit la solubilisation partielle du polyphosphate de triéthylènediamine chrome (III). Les auteurs ont étudié l'équilibre de ce processus, déterminant la concentration de cation complexe de la solution et calculant les constantes d'équilibre, qui sont de l'ordre de grandeur 10^{-3} .

CICLIZĂRI DE DERIVAȚI N,N'-SUBSTITUIȚI AI o-FENILENDIAMINEI

de

ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU și DAN POSTESCU

Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că prin ciclizarea N-(o'-nitrobenzil)-N'-etoxicarbonil-o-fenilendiaminei (I) se formează 2H-1-(o'-nitrobenzil)-benzimidazolona-2 (II). Totodată structura uretanului I, ca derivat N,N'-disubstituit al o-fenilendiaminei a fost confirmată prin următoarea sinteză: etoxicarbonilarea o-nitranilinei urmată de reducere și condensare cu clorură de o-nitrobenzil.

Continuând studiul comparativ al posibilităților de ciclizare ale o-fenilendiaminei N,N'-disubstituite cu rest o-nitrobenzil și alcoxicarbonil, am preparat și derivatul benziloxicarbonilat corespunzător. Prin acțiunea cloroformiatului de benzil — în soluție toluenică 60% — asupra o-nitranilinei, se obține benziloxicarbonil-o-nitranilina (III), care prin reducere cu pulbere de nichel și hidrat de hidrazină în soluție etanolică trece în amina corespunzătoare, N-benziloxicarbonil-o-fenilendiamina (IV). Aceasta se condensează cu clorura de o-nitrobenzil dând derivatul disubstituit: N-(o'-nitrobenzil)-N'-benziloxicarbonil-o-fenilendiamina (V). Pentru a confirma structura substanței V, i-am efectuat și sinteza directă: benziloxicarbonilarea N-(o'-nitrobenzil)-o-fenilendiaminei (VI) cu cloroformiat de benzil în soluție toluenică. Am obținut N-(o'-nitrobenzil)-N'-benziloxicarbonil-o-fenilendiamina (V), identică cu cea rezultată în sinteza descrisă mai sus.

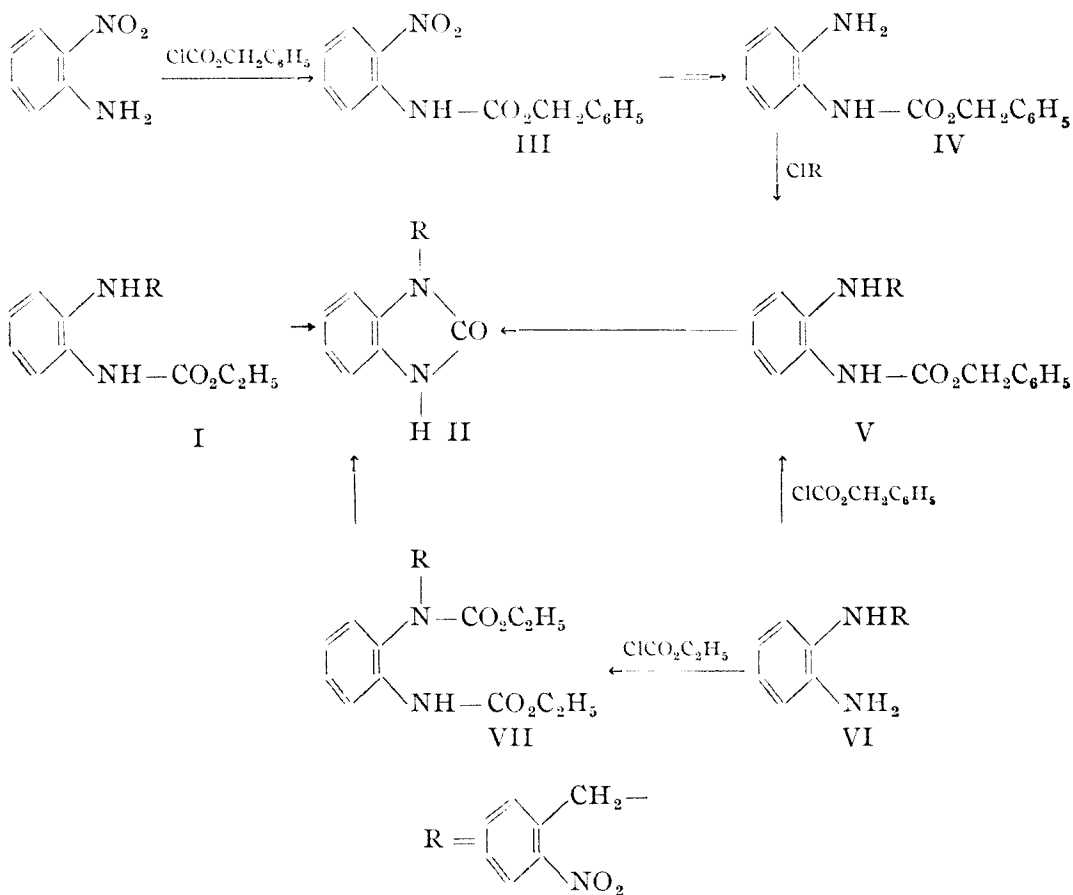
Aceeași N-(o'-nitrobenzil)-o-fenilendiamină (VI) supusă reacției de carboxilare sub acțiunea directă a cloroformiatului de etil trece într-un dicarboxiderivat și anume N-(o'-nitrobenzil)-N,N'-(di-etoxicarbonil)-o-fenilendiamină (VII).

În condițiile de ciclizare ale N-(o'-nitrobenzil)-N'-etoxicarbonil-o-fenilendiaminei (I) [1] — fierbere în soluție de HCl etanolic 50% — N-(o'-nitrobenzil)-N'-benziloxicarbonil-o-fenilendiamina (V) se transformă în aceeași 2H-1-(o'-nitrobenzil)-benzimidazolona-2 (II).

Spre deosebire de cei doi uretani monosubstituiți I și V, dicarboxiderivatul VII nu reacționează în aceste condiții. Reacția de ciclizare a substanței VII are loc însă prin fierbere timp de câteva minute în soluție alcoolică alcalină, cu formarea 2 H-1-(o'-nitrobenzil)-benzimidazolonei-2 (II). Produsul II se obține și sub acțiunea PCl_5 asupra dicarboxiderivatului VII. În acest caz reacția de închidere a ciclului este probabil precedată de formarea unui clorcarbonilderivat [2].

Pentru confirmarea structurii atribuite substanțelor I, II, V și VII am efectuat analize spectrale în IR.

Compușii I și V prezintă două benzi intense la 3425 și la 3280 cm^{-1} și respectiv la 3430 și 3270 cm^{-1} , care aparțin vibrației de valență ν_{NH} . Banda de frecvență mai joasă, în ambele cazuri aparține formei asociate (prin legături de



hidrogen intermoleculare) deoarece ea nu apare și în spectrul soluției compusului respectiv, sub o anumită concentrație. Menționăm absorbția $\nu_{\text{C=O}}$ de la 1695 cm^{-1} în cazul substanței I și de la 1700 cm^{-1} în cazul substanței V, precum și banda datorată vibrației de valență asimetrică $\nu_{\text{as C-O-C}}$ din esteri la 1245 cm^{-1} și respectiv 1242 cm^{-1} [3].

La derivatul II, în urma ciclizării dispăre banda intensă din intervalul 1200 – 1300 cm^{-1} . Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$, de data aceasta asociată de o grupare carbonil amidică, se află la 1696 cm^{-1} . În regiunea absorbției grupării $>\text{NH}$ găsim două benzi puțin intense și de frecvență coborâtă la 3180 și 3137 cm^{-1} .

Spectrul compusului VII prezintă două benzi $\nu_{\text{C=O}}$ la 1741 și 1695 cm^{-1} alături de benzile de la 1237 (1260) cm^{-1} , toate legate de prezența celor două grupări esterice, iar banda intensă de la 3315 cm^{-1} e datorată absorbției grupării $>\text{NH}$.

Partea experimentală*. *N*-benziloxicarbonil-*o*-nitranilină (III). 5 g *o*-Nitranilină se fierb cu 10 ml cloroformat de benzil — soluție toluenică 60% — până la încetarea degajării de acid clorhidric (cca. 0,25 h). După evaporarea solventului se macerează rezidul cu EtOH. Prin recristalizare din EtOH depun cristale rombigice, galbene deschise, cu p.t. 64°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272,1) Calculat C 61.74 H 4.44 N 10.29
Găsit C 61.62 H 4.71 N 10.57

N-benziloxicarbonil-*o*-fenilendiamină (IV). 5 g *N*-Benziloxicarbonil-*o*-nitranilină (III) se solvă în 50 ml EtOH. Se adaugă 5 ml hidrat de hidrazină și un vîr de spatulă de pulbere de nichel preparat din formiat. Reacția pornește de la sine. După încetare, se fierbe 4 h pe baie de apă. Se filtrează, se evaporă solventul, iar rezidul se recristalizează din EtOH apos. Se obțin cristale sidefii de culoare alb-murdară, cu p.t. 117–118°. Răndamentul este aproape cantitativ.

$C_{14}H_{11}N_2O_2$ (242,11) Calculat C 69.39 H 4.57 N 11.57
Găsit C 69.23 H 5.03 N 12.01

N-(*o*'-nitrobenzil)-*N'*-benziloxicarbonil-*o*-fenilendiamina (V) a) Un amestec de 1 g *N*-benziloxicarbonil-*o*-fenilendiamină (IV) și 0,5 g clorură de *o*-nitrobenzil se încălzește pe baie de apă 4–5 h. Produsul obținut se spală cu EtOH și se recristalizează din EtOH. Se obțin cristale galbene, aciculare, cu p.t. 143–144°.

b) 1 g *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamină (VI) se solvă în 10 ml toluen și se adaugă la rece, în picături, 2 ml soluție toluenică 60% de cloroformat de benzil. Amestecul de reacție se menține alcalin picurînd concomitent 3–5 ml NaOH 4*n*. Masa cristalină obținută se tratează cu apă și se lasă cîteva ore la temperatura camerei. Se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează din EtOH. Se obțin cca. 1 g cristale galbene deschise, aciculare, cu p.t. 143–144°, identice cu cele obținute prin metoda a).

$C_{21}H_{19}N_3O_4$ (377,17) Calculat C 66.81 H 5.07 N 11.14
Găsit C 66.60 H 5.01 N 10.89

N-(*o*'-nitrobenzil)-*N,N'*-(*di*-etoxicarbonil)-*o*-fenilendiamina (VII). 1,5 g *N*-(*o*'-Nitrobenzil)-*o*-fenilendiamină (VI) se solvă în 10 ml cloroform. Se adaugă la rece, în picături, 1,5 ml cloroformat de etil. Are loc o reacție cu degajare de căldură, iar produsul prins în masă se lasă cîteva ore. Se recristalizează din EtOH, p.t. 116–117°.

$C_{19}H_{21}N_3O_6$ (387,18) Calculat C 58.88 H 5.46 N 10.85
Găsit C 58.57 H 5.36 N 11.21

2*H*-1-(*o*'-Nitrobenzil)-benzimidazolă-2 (II) a) Se fierb 1 g de *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*N'*-benziloxicarbonil-*o*-fenilendiamină (V) cu 10 ml HCl etanolic 50%, timp de 8 h. Se evaporă la sec pe baie de apă, se reia rezidul cu apă, se alcalinizează, se filtrează și se recristalizează din EtOH, p.t. 230–232°.

b) 1 g de *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*N,N'*-(*di*-etoxicarbonil)-*o*-fenilendiamină (VII) în 20 ml EtOH se fierb cu 10 ml KOH 30%, timp de 5', sau se lasă în soluție alcalină la temperatura camerei, timp de cîteva zile. Purificarea ca în cazul metodei a). c) Un amestec format din 0,3 g *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*N,N'*-(*di*-etoxicarbonil)-*o*-fenilendiamină (VII) și 0,4 g PCl₅ se fierbe în cîteva ml cloroform cca. 12 h. Se îndepărtează solventul, se reia rezidul cu apă, se alcalinizează, se filtrează și se spală cu eter. Purificarea ca în cazul metodei a).

$C_{14}H_{11}N_3O_3$ (269,1) Calculat C 62.42 H 4.12 N 15.61
Găsit C 62.02 H 4.56 N 15.55

(Intrat în redacție la 18 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Ganea și R. Tăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** [2], 95 (1966).
2. H. Wenker, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2608 (1936); Chem. Zentr. **1937**, 2583.
3. K. Nakaniishi, *Infrared absorption Spectroscopy — Practical* — Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Ltd. Tokio, 1962 p. 44.

* Analizele elementare au fost efectuate în laboratoarele Universității „Babeș-Bolyai” și ale Institutului de chimie Cluj al Academiei Republicii Socialiste România. Spectrele în infraroșu au fost înregistrate cu un spectrofotometru cu dublu fascicul U.R. 10 Zeiss Jena prin tehnica suspensiei în nujol.

ЦИКЛИЗАЦИИ N,N'-ЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ o-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

(Резюме)

N-(o'-нитробензил)-N'-бензилоксикарбонил-o-фенилендиамин (V), полученный из бензилоксикарбонил-o-нитранилина путём восстановления и конденсации хлоридом o-нитробензила или путём бензилоксикарбонилирования N-(o'-нитробензил)-o-фенилендиамина (VI), циклизуется в 2H-1-(o'-нитробензил)-бензимидазолон-2 (II).

N-(o'-нитробензил)-N,N'-(ди-этилоксикарбонил)-o-фенилендиамин (VII), полученный путём прямого действия этилового хлорформиата на N-(o'-нитробензил)-o-фенилендиамин (VI) испытывает ту же реакцию циклизации, однако в разных условиях.

CYCLIZATIONS OF N,N'-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF o-PHENYLENEDIAMINE

(Summary)

N-(o'-Nitrobenzyl)-N'-benzyloxycarbonyl-o-phenylenediamine (V), prepared from benzyloxycarbonyl-o-nitraniline by reduction and condensation with o-nitrobenzyl chloride or by benzyloxycarbonylation of N-(o'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (VI), cyclizes at 2H-1-(o'-nitrobenzyl)-benzimidazole-2 (II).

N-(o'-Nitrobenzyl)-N,N'-(di-ethyloxycarbonyl)-o-phenylenediamine (VII), resulted through direct action of ethyl chlorophormiate upon N-(o'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (VI), undertakes the same cyclization reaction but in different conditions.

DERIVAȚI AI FURANULUI (VIII)

Sulfonamide cu nucleu furanic

de

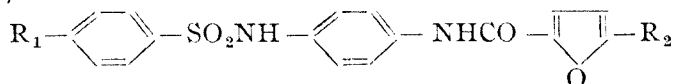
VALER FĂRCĂȘAN și FLORICA PAIU

Obținerea unor sulfonamide noi, care să-și găsească utilizarea în chimioterapie, formează și astăzi obiectul unui număr apreciabil de cercetări [2].

În lucrări anterioare [3, 4] am preparat o serie de anilide ale acidului 2-furoic și ale acidului 5-nitro-2-furoic, dintre care unele manifestă acțiune bacteriostatică. Având în vedere acest lucru, am considerat că introducerea grupării sulfonamidice în molecula lor ar fi avantajoasă întrucât ar putea determina o accentuare a activității bacteriostatice și ar permite aducerea lor în soluție apoasă la un pH tolerabil pentru organism.

Lucrarea de față prezintă primele rezultate obținute în această direcție.

Pentru început ne-am propus prepararea a două sulfonamide: 4'(p-amino-benzensulfonil)amino-2-furanilida (I) și 4'(p-amino-benzensulfonil)amino-5-nitro-2-furanilida (II).



I: $R_1 = \text{NH}_2$; $R_2 = \text{H}$

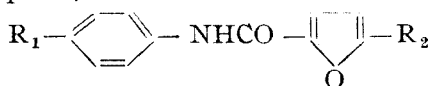
II: $R_1 = \text{NH}_2$; $R_2 = \text{NO}_2$

VIII: $R_1 = \text{NO}_2$; $R_2 = \text{H}$

X: $R_1 = \text{NHCOCH}_3$; $R_2 = \text{H}$

XV: $R_1 = \text{NHCOCH}_3$; $R_2 = \text{NO}_2$

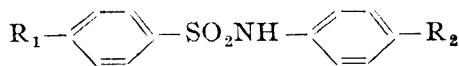
La prima substanță am ajuns pornind de la 4-nitro-anilină (III) care prin condensare cu clorura acidului 2-furoic (IV), a fost transformată în 4'-nitro-2-furanilidă (V) [4]. Aceasta a fost redusă cu hidrat de hidrazină în prezență de nichel, la 4'-amino-2-furanilidă (VI) și apoi acilată cu clorura acidului 4-nitro-benzensulfonic (VII). Produsul astfel obținut, VIII, prin reducere a dat sulfonamida așteptată, I.



V: $R_1 = \text{NO}_2$; $R_2 = \text{H}$

VI: $R_1 = \text{NH}_2$; $R_2 = \text{H}$

XI: $R_1 = \text{NHCOCH}_3$; $R_2 = \text{H}$



XII: $R_1 = \text{NHCOCH}_3$; $R_2 = \text{NO}_2$

XIII: $R_1 = \text{NHCOCH}_3$; $R_2 = \text{NH}_2$

¹ Nota VII vezi [1].

La același produs am căutat să ajungem și pe altă cale și anume prin condensarea lui VI cu clorura acidului p-acetilamino-benzensulfonic („CAS”) (IX) și hidroliza derivatului acetat X. Dacă la condensare nu s-a întâmpinat nici o dificultate, hidroliza lui X în cataliză bazică sau acidă, nu a dus la rezultatul dorit. Se punea deci întrebarea dacă nu cumva, în mod neașteptat, substanța X nu este 4'(p-acetilamino-benzensulfonil)amino-2-furanilida așteptată. Cum însă la acetilarea lui I s-a obținut un produs identic cu X, această posibilitate se exclude.

Cu prilejul încercărilor efectuate pentru prepararea lui I, căutând să reducem nitroderivatul V la VI, folosind acțiunea zincului în acid acetic glacial, am constatat că reducerea este însoțită de reacții secundare, care nu o recomandă ca o metodă preparativă. Fără îndoială că în aceste condiții are loc și acetilarea, întrucît prin fierberea 4'-amino-2-furanilidei (VI) cu acid acetic glacial, se obține 4'-acetilamino-2-furanilida (XI). Faptul trebuie pus pe seama efectului respingător de electroni al grupării furoil-amino, care determină o creștere a densității de electroni la nivelul atomului de azot al grupării amino din poziția para, făcându-l ușor accesibil unui atac electrolil pe care îl implică acetilarea lui VI.

La substanța II am încercat să ajungem tot de la 4-nitro-anilină (III), care prin condensare cu „CAS” a dat produsul așteptat, 4(p-acetilamino-benzensulfonil)amino-nitrobenzenul (XII). Folosind același reducător —hidratul de hidrazină — gruparea nitro a fost trecută în amino (XIII) ca apoi prin condensarea cu clorura acidului 5-nitro-2-furoic (XIV) să se obțină substanța dorită, însă sub forma acetalată (XV). În acest caz nu a fost încercată hidroliză în mediu bazic avînd în vedere faptul că în aceste condiții era de prevăzut o desfacere a ciclului furanic observată la anilida acidului 5-nitro-2-furoic (XVI) [5]. În condițiile încercate de noi, hidroliza în cataliză acidă nu dă rezultate satisfăcătoare. Substanța XV va putea fi folosită pentru încercări biologice, întrucît sînt menționate în literatură sulfonamide N¹-acilate cu utilizări în terapie [2].

Menționăm că dintre intermediarii preparării 4'(p-acetilamino-benzensulfonil) amino-5-nitro-2-furanilidei (XV), 4(p-acetilamino-benzensulfonil) amino-nitrobenzenul (XII) a fost obținut anterior de către Webster și Powers [6]. În rezumatul lucrării din C. 1938 II 2581 (care ne-a fost accesibil) pentru XII apare p.t. 236-237°C și nu 263°C cît am gosit noi. Comportarea produsului preparat pe calea indicată în partea experimentală, care prin reducere și apoi acilare a dus la X, obținut și pe altă cale, demonstrează că nu poate fi vorba de o altă substanță.

Partea experimentală. ² 4'-Amino-2-furanilida (VI). Unei soluții de 2,3 g V [4] În 46 ml etanol și 11 ml dioxan, i se adaugă 1,5 ml hidrat de hidrazină (99-100%) și un vîrf de spatulă de nichel³. Se fierbe 30 de minute pe baia de apă după care se mai adaugă 1,5 ml hidrat de hidrazină și se continuă fierberea încă 30 de minute. Soluția se concentrează la volum mic și se precipită cu apă. Produsul brut (1,6 g) se recristalizează din 10 ml etanol, ajungîndu-se la substanța pură cu p.t. 148°C, identic cu cel dat pentru VI obținută în alte condiții [7].

4'-Acetilamino-2-furanilida (XI). 0,1 g VI se fierb cu 2,5 ml acid acetic glacial timp de o oră, după care se toarnă în apă. Recristalizată din acid acetic glacial, substanța cristalină, albă se topește la 222-223°C

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ (244,25) calculat N 11,84
găsit N 11,47

¹ Punctele de topire nu sînt corectate. Microanalizele au fost efectuate în laboratorul de microanaliză a Filialei din Cluj a Academiei R.S.R.

² Nichelul a fost obținut din formiat.

4' (*p*-nitro-benzensulfonil) amino-2-furanilida (VIII). 0,5 g VI și 0,5 g clorură a acidului 4-nitro-benzensulfonic (VII) în 5 ml piridină anhidră, se încălzesc o oră pe baia de apă, după care se toarnă în apă. Precipitatul se filtrează și se spală cu acid clorhidric diluat și apă. După recristalizare din acid acetic glacial se obțin 0,6 g produs pur cu p.t. 244°C, sub forma unor cristale prismatice de culoare crem.

$C_{17}H_{13}N_3O_6S$ (387,4) calculat C 52,72 H 3,38 N 10,84
găsit C 52,79 H 3,68 N 11,09

4' (*p*-amino-benzensulfonil) amino-2-furanilida (I). Un amestec de 0,5 g VIII, 0,2 g clorură de calciu în 2 ml apă și 100 ml etanol, se tratează, la fierbere, treptat, în curs de 24 ore cu 8 g pulbere de fier. După filtrare și concentrare la 25 ml se precipită cu apă. Produsul brut (0,33 g) se recristalizează din puțin metanol. Cristalele -ace scurte- de culoare crem se topește la 275°C.

$C_{17}H_{15}N_3O_4S$ (357,38) calculat N 11,76
găsit N 11,18

4' (*p*-acetilamino-benzensulfonil) amino-2-furanilida (X) a) 0,8 g VI se disolvă în 12 ml dioxan și se amestecă cu o soluție de 0,9 g „CAS” (IX) în 12 ml dioxan. Se adaugă 1 ml piridină anhidră și se încălzește pe baia de apă 30 de minute, după care se toarnă în apă. Precipitatul obținut se disolvă în 60 ml hidroxid de potasiu 5% și apoi se precipită cu acid clorhidric (1:1). Produsul brut — 1,35 g — se recristalizează din etanol în prezență de cărbune. Cristalele de culoare crem se topește la 246°C.

$C_{19}H_{17}N_3O_5S$ (399,42) calculat C 57,17 H 4,29 N 10,52
găsit C 57,07 H 3,90 N 10,70

b) 0,1 g I în 5 ml anhidridă acetică se încălzesc 15 minute pe baia de apă. După răcire se adaugă 25 ml apă și cu grijă, amoniac concentrat. Depune direct produsul pur. P.t. 246°C. Proba amestecului cu substanța obținută în condițiile date sub punctul a), nu dă depresiane.

c) 0,4 g XIII se disolvă în 2 ml piridină anhidră și se tratează la rece cu clorura acidului 2-furoic (IV). Se lasă să stea pe baia de apă 15 minute, după care se toarnă în apă. Prin recristalizare din etanol se ajunge la 0,2 g produs pur. P.t. 245–246°C.

4' (*p*-acetilamino-benzensulfonil) amino-nitrobenzen (XII). 0,6 g III și 1 g „CAS” în 6 ml piridină se încălzesc pe baia de apă 30 de minute, după care se toarnă în apă. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă și acid clorhidric diluat. Se obțin astfel 0,8 g XII. După recristalizare din etanol, p.t. 263°C. În literatură, p.t. 236–237°C [6].

$C_{14}H_{13}N_3O_3S$ (335,33) calculat C 50,14 H 3,91
găsit C 50,24 H 3,97

4' (*p*-acetilamino-benzensulfonil) amino-anilina (XIII). 3,5 g XII, 3,5 ml etanol și 3,5 ml hidrat de hidrazină, la care se adaugă puțin nichel, se încălzește pe baia de apă timp de trei ore. Se filtrează fierbinte. La răcire depune XIII, care după recristalizare din etanol în prezență de cărbune, se prezintă sub forma unor cristale prismatice de culoare albă cu p.t. 233°C. (0,79 g).

$C_{14}H_{15}N_3O_3S$ (305,35) calculat C 55,06 H 4,94 N 13,76
găsit C 55,16 H 5,14 N 13,55

4' (*p*-acetilamino-benzensulfonil) amino-5-nitro-2-furanilida (XV). 0,3 g XIII dizolvate în 2 ml piridină se tratează cu o soluție de 0,2 g clorură a acidului 5-nitro-2-furoic (XIV) în 2 ml piridină. Amestecul se încălzește pe baia de apă timp de 15 minute ca apoi să se toarne în apă acidulată cu acid clorhidric. Precipitatul — 0,35 g — se recristalizează din foarte puțin acid acetic glacial. Substanța cristalină galbenă se topește la 267°C (cu descompunere).

$C_{19}H_{16}N_4O_7S$ (444,42) calculat N 12,60
găsit N 12,26

(Intrat în vînație la 20 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. V. Fărcășan și I. Balázs, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **13**(1), 123 (1968).
2. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehnică București 1966 ed. II-a, p. 593.
3. V. Fărcășan și C. Makkay, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj **8**, 151 (1957).
4. V. Fărcășan și C. Makkay, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj **8**, 363 (1957).
5. V. Fărcășan și F. Paiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **11**(2), 107 (1966).
6. G. L. Webster și C. D. Powers, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1553 (1938); Chem. Zentr., **1938**, II, 2581.
7. B. L. Freedlander și A. Furst, Wasmann J. Biol. **9**, 355 (1951); Chem. Abstr. **46**, 8772 (1952).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (VIII)

Сульфонамиды с фурановым ядром

(Резюме)

Описано получение 4' (п-амино-бензолсульфонил) амино-2-фурилида (I) и 4'(п-амино-бензолсульфонил) амино-5-нитро-2-фурилида в ацетилированном виде (XV). Для получения вещества I исходитя из III, которое последовательно превращается в V, VI, VIII и в конце в I. XV получается через фазы III, XII, XIII и XIV.

DERIVATIVES OF FURAN (VIII).

Sulphonamides with Furan Ring

(Summary)

The authors describe the preparation of the 4' (p-amino-benzsulphonyl) amino-2-furanilide (I) and of the acetylated form of 4'(p-amino-benzsulphonyl) amino-5-nitro-2-furanilide. To obtain substance I the authors start from III which changes successively into V, VI, VIII and ultimately in I. Substance XV was obtained through the phases III, XII, XIII and XIV.

DOSAGE DE L'ISOMÈRE β DE L'HEXACHLORCYCLOHEXANE DANS LE MÉLANGE BRUT D'HEXACHLORCYCLOHEXANE RÉSULTÉ DE LA CHLORURATION DU BENZÈNE

par

SORIN MAGER et MARIA IONESCU

Conformément au fait constaté dans un travail antérieur [1], que parmi les isomères de l'hexachlorocyclohexane, seul l'isomère β entre en réaction avec le chlorhydrate ou bromhydrate de pyridine (on préfère l'utilisation du bromhydrate parce que le chlorhydrate est très hygroscopique), pour former une combinaison moléculaire dans le rapport 1 : 2 et avec des rendements pratiquement quantitatifs on a institué une méthode directe, simple et rapide pour le dosage du β -hexachlorocyclohexane.

La combinaison moléculaire insoluble dans le solvant utilisé pour le dosage est séparée par filtration du mélange d'autres isomères (α , γ , δ , ϵ) solubles dans ce solvant (dioxane ou tétrahydrofurane). Après la filtration, la combinaison moléculaire est décomposée à l'aide de l'eau. L'isomère β de l'hexachlorocyclohexane pratiquement insoluble dans l'eau (100 g d'eau distillée solubilise à 20°C 10⁻⁴g de substance) est séparé par filtration du bromhydrate de pyridine (très soluble dans l'eau) et est obtenu ainsi à l'état pur.

La décomposition de la combinaison moléculaire dans l'eau est nécessaire, parce qu'en travaillant avec des solutions concentrées de bromhydrate de pyridine (qui n'est pas soluble dans le dioxane) il existe la possibilité de l'inclusion du bromhydrate de pyridine utilisé en excès, dans la combinaison moléculaire.

Pour vérifier la reproductibilité et la fidélité des résultats et pour établir l'utilité de la méthode de séparation et dosage de l'isomère β du mélange des isomères obtenu comme résultat du processus de la fabrication de l'hexachlorocyclohexane, on a réalisé des mélanges dans des rapports connus de ces trois isomères (α , β , γ) qui surviennent dans des proportions considérables dans le processus décrit plus haut. Conformément aux renseignements de la littérature qui présentent la composition moyenne du mélange des cinq isomères qui surviennent normalement comme produits de réaction : $\alpha = 55 - 70\%$; $\beta = 5 - 14\%$; $\gamma = 10 - 13\%$; $\delta = 6 - 8\%$; $\epsilon = 3 - 4\%$, on a réalisé divers mélanges dans lesquels la proportion des principaux isomères (α , β , et γ) reproduit approximativement celles du produit industriel. La concentration de l'isomère β a été variée de 2,5 à 20%, conformément à ce qu'on peut observer dans le tableau 1, dans lequel est représentée la composition en pourcentage des mélanges des isomères utilisés ainsi que les résultats des dosages de l'isomère β :

Tableau 1

α %	Mélange des isomères				Isomère β dosé		Erreur %
	β		γ %	Total g	g	%	
	g	%					
80	0,125	2,5	17,5	5	0,11	2,2	-13,6
80	0,125	2,5	17,5	5	0,11	2,2	-13,6
75	0,2	5	20	4	0,18	4,5	-11
75	0,2	5	20	4	0,18	4,5	-11
75	0,2	5	20	4	0,18	4,5	-11
75	0,5	5	20	10	0,45	4,5	-11
72,5	0,3	7,5	20	4	0,28	7	-7
72,5	0,3	7,5	20	4	0,28	7	-7
72,5	0,3	7,5	20	5	0,34	6,80	-10,3
70	0,3	10	20	3	0,28	9,33	-7
70	0,3	10	20	3	0,29	9,66	-3,4
70	0,3	10	20	3	0,29	9,66	-3,4
70	0,45	15	15	3	0,44	14,66	-2,2
70	0,45	15	15	3	0,44	14,66	-2,2
70	0,75	15	15	5	0,72	14,4	-4,1
65	0,4	20	15	2	0,39	19,5	-2,5
65	0,4	20	15	2	0,39	19,5	-2,5
65	0,4	20	15	2	0,39	19,5	-2,5

D'après les résultats compris dans le tableau on peut observer une erreur déficitaire systématique qui doit être ajoutée aux valeurs déterminées expérimentalement.

Pour les dosages des mélanges avec un petit contenu d'isomère β l'erreur en moins est plus grande et elle n'a pu être diminuée ni en utilisant un excès plus grand de réactif, ni en effectuant les dosages sur de plus grandes épreuves. Les erreurs diminuent avec l'augmentation du pourcentage de l'isomère β . Les causes de ce comportement ne sont pas encore établies, des recherches dans ce domaine ainsi que dans le domaine de l'établissement de la structure de complexe sur lequel se base ce dosage étant en cours.

A l'aide de la courbe tracée dans la figure 1, qui représente l'erreur (%) fonction de la quantité (%) de l'isomère du mélange, on peut aisément déterminer la correction qu'on doit ajouter au résultat de la détermination. Pour les valeurs comprises entre 5-8% d'isomère β , cette correction doit être d'environ 10% et pour les concentrations de plus de 10% elle se réduit à environ 3%.

Les essais de dosage effectués sur deux épreuves d'hexachlorocyclohexane brut (mélange d'isomères) provenant de deux sources industrielles différentes sont présentés dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2

HCH brut g	β -HCH	
	g	%
5	0,88	17,6
5	0,88	17,6
5	0,88	17,6
20	3,55	17,75

Tableau 3

HCH brut g	β -HCH	
	g	%
3,5	0,27	7,71
3,5	0,27	7,71
4	0,33	8,25
4	0,31	7,75

La méthode de dosage présentée plus haut, en plus de la reproductibilité des résultats se distingue aussi par sa rapidité, une détermination nécessitant environ une heure.

Dans le cas où, entre les quantités de l'isomère β et γ du mélange brut d'hexachlorocyclohexane résultant de la chloruration du benzène, on prouverait qu'il existe une corrélation rigoureusement constante, le dosage malaisé et de longue durée de l'isomère γ pourrait être aussi remplacé par la méthode décrite dans ce travail.

Il faut remarquer que dans la littérature on ne décrit pas de méthodes spéciales pour le dosage de l'isomère β . L'analyse des mélanges d'isomères est réalisée par séparation chromatographique, en mettant toujours l'accent sur la détermination de l'isomère γ .

Mode opératoire. On pèse 2–5 g d'hexachlorocyclohexane brut (mélange d'isomères) et on les dissout dans une double quantité de dioxane (4–10 cm³) sec. On pèse d'autre part une quantité de bromhydrate de pyridine, calculée de telle manière qu'il en existe un excès d'environ 30% calculé par rapport à la quantité nécessaire pour complexer tout l'isomère β existant dans l'épreuve. On connaît le fait, que pour chaque gramme de β -HCH est nécessaire théoriquement 1,1 g de bromhydrate de pyridine. En sachant que les données de la littérature indiquent un pourcentage d'environ 5–14% d'isomère β dans le produit brut, on peut utiliser pour la première détermination telle quantité de bromhydrate qui doit représenter l'excès nécessaire par rapport au maximum d'isomère β possible. On dissout cette quantité dans de la diméthyleformamide (DMF) sèche (2 cm³ DMF pour chaque gramme de bromhydrate de pyridine) à chaud et on l'ajoute, en agitant, sur la solution dioxanique chauffée presque à l'ébullition. Le complexe cristallin de l'isomère β de l'hexachlorocyclohexane avec le bromhydrate de pyridine, précipite immédiatement (p.f. = 234°). On refroidit (à 15–20°) le contenu du flacon en agitant de temps en temps et, après une demi-heure, on filtre quantitativement les cristaux obtenus en lavant le précipité avec une quantité de dioxane sec égale à celle du DMF utilisée pour la dissolution du bromhydrate de pyridine. On suspend le précipité obtenu dans 50 ml d'eau, en agitant, et après quelques minutes on sépare

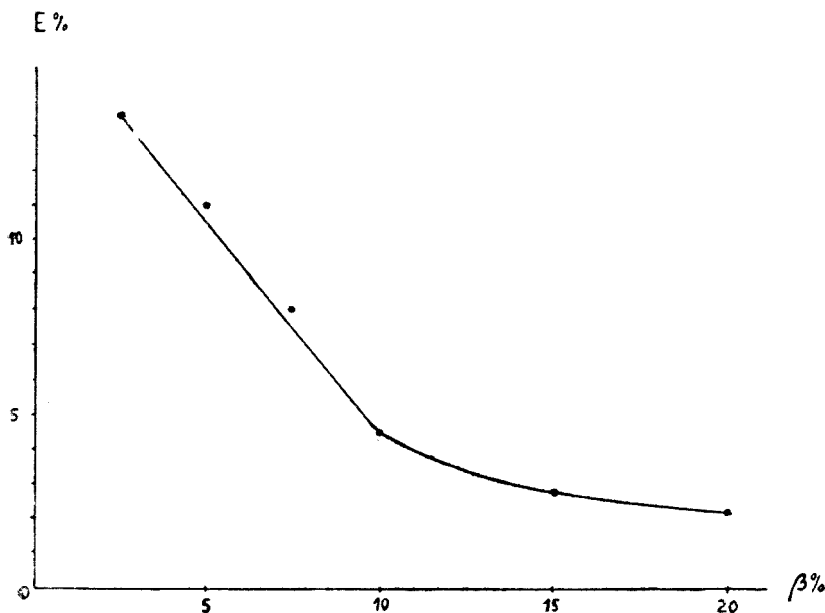


Fig. 1.

quantitativement le produit par filtration et l'on sèche. La substance ainsi obtenue est l'isomère β pur avec p.f. = 301–302° (non-corrigé, avec sublimation). On effectue le calcul du dosage en tenant compte de la correction qui doit être ajoutée, en utilisant le diagramme de la figure 1.

Obtention du bromhydrate de pyridine. Selon les indications précisées antérieurement [1], le bromhydrate de pyridine peut être facilement obtenu, soit par la filtration du précipité résultant de l'addition de la pyridine sèche dans l'acide acétique glacial saturé à 0°C avec de l'acide bromhydrique, soit par la concentration d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique (66%) neutralisée avec de la pyridine (jusqu'à une faible odeur de pyridine). Le bromhydrate obtenu peut être recristallisé en diméthyleformamide. On le garde dans un exsiccateur à P_2O_5 .

(Manuscrit reçu le 27 mars 1968)

BIBLIOGRAPHIE

I. M. Ionescu et S. Mager, Rev. Roumaine Chim., 13 627 (1968).

DOZAREA IZOMERULUI β AL HEXACLORCICLOHEXANULUI DIN AMESTECUL BRUT DE HEXACLORCICLOHEXAN REZULTAT LA CLORURAREA BENZENULUI

(Rezumat)

Se descrie o metodă de dozare a β -hexaclorociclohexanului (HCH) din amestecul de izomeri ai HCH rezultat la clorurarea benzenului, pe baza proprietății β -HCH de a forma o combinație moleculară cu bromhidratul de piridină.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ β ИЗОМЕРА ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОГЕКСАНА ИЗ СЫРОЙ СМЕСИ ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОГЕКСАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

(Резюме)

Описан метод определения β -гексахлорциклогексана (HCH) из смеси изомеров HCH, полученного при хлорировании бензола, на основе свойства β -HCH образовывать молекулярное соединение с бромгидратом пиридина.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ARGILELOR COLOIDALE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA (IX)

Argila de la Sîndominic-Ciuc

de

EUGEN STOICOVICI, EDMOND FELSZEGHY, LIVIU LITERAT, PAUL KRÖBL,
ELENA VERMEȘAN ȘI LADISLAU XAGY

Pămîntul adsorbant de la Sîndominic-Ciuc, recent descoperit și exploatat în scopuri industriale, în stare uscată la aer are înfățișarea unei roci pămîntoase, poroase, aspră la pipăit, de culoare deschisă, cu răzlețe părți brune-negricioase dispersate în masa fundamentală albă. Absoarbe cu ușurință apa, încercînd o gonflare de cca 1 ml/g, pentru a trece apoi într-o suspensie grosieră, din care materia rocii se sedimentează foarte repede.

Pe acest material au fost efectuate următoarele determinări: analiza granulometrică; analiza mineralogică și chimică pe fracțiuni granulometrice; analiza termogravimetrică în domeniul temperaturilor cuprinse între 20°C și 1140°C; adsorbția vaporilor de benzen pe fracțiuni granulometrice și evaluarea suprafețelor specifice respective.

1. *Analiza granulometrică.* Materialul eliberat prin fierbere cu apă oxigenată pe baia de apă de puținele materii organice conținute a fost suspendat prin agitare mecanică într-o soluție centimolară de amoniac. Apoi au fost separate prin cernere umedă fragmentele de dimensiuni mai mari ca 2 mm și granulele cu diametrul cuprins între 2 mm și 0,25 mm. Restul materialului a fost sortat prin analiza de sedimentare după Atterberg în fracțiunile granulometrice avînd diametrul aparent cuprins între 0,2 și 0,02 mm, respectiv între 0,02 și 0,002 mm și mai mic ca 0,002 mm. Rezultatul analizei este arătat în tabelul 1.

Tabel 1

Compoziția granulometrică

Fracțiunea granulometrică		Conținut procentual
Notată cu	Diametrul aparent	
I	peste 2 mm	2,29
II	2 mm — 0,25 mm	29,34
III	0,25 mm — 0,02 mm	27,24
IV	0,02 mm — 0,002 mm	22,10
V	sub 0,002 mm	15,34
Pierderi		3,69

Se constată abundenţa scăzândă -- în ordinea enumerării -- a fracţiunilor granulometrice II, III, IV şi V. Formarea agregatelor granulare de diferite dimensiuni se datoreşte cimentării inegale a componentilor rocii de către criptocristalele cu proprietăţi adezive de caolin, illit, haloisit, limonit şi calcit.

2. *Analiza mineralogică.* În compoziţia celor 4 fracţiuni apar minerale de dimensiuni diferite şi anume:

Fracţiunea cu dimensiunile variabile între 2 mm şi 0,25 mm (notată cu II) are structura criptocristalină cu fragmente de granule mai mari de feldspat plagioclaz (de 0,02–0,1 mm mărime), cuarţ în granule transparente şi biotit lamelar cu un pleocroism intens brun-verde. Caolinul care formează liantul criptocristalin, este format din caolin sau haloisit. Limonitul apare granular.

Fracţiunea de 0,25–0,02 mm diametru (III) este formată din aceiaşi componenţi, la care se mai adaugă hornblenda comună, în forme prismatice, verzi şi augit galben, granular prismatic, cu dimensiunile de 0,1–0,2 mm.

Fracţiunea cu diametrul cuprins între 0,02 şi 0,002 mm (IV) formează o masă omogenă, criptocristalină, de compoziţia: caolin (haloisit) în agregate criptocristaline; sericit-illit, criptocristalin sau în lamele răzleţe; limonit sub formă de agregate brune; augit, formând fragmente refringente de dimensiuni sub 0,01 mm şi clorit în lamele verzi.

Fracţiunea fină de particule cu diametrul aparent mai mic ca 0,002 mm (V) se prezintă ca o masă criptocristalină, la limita inferioară şi sub vizibilitatea microscopică, caolinitic-haloisitică, în care apar lamele de sericit şi fragmente de augit foarte rare şi mici, granule de limonit şi lamele de clorit.

În concluzie se constată că materialul este o rocă eruptivă incomplet alterată, de natură caolinică cu impurităţi de fier (limonit şi silicaţi).

3. *Compoziţia chimică* pe fracţiuni granulometrice este arătată în tabelul 2 pentru materialul cu umiditate higroscopică şi pentru cel lipsit de umiditate.

Tabel 2

Compoziţia chimică pe fracţiuni granulometrice

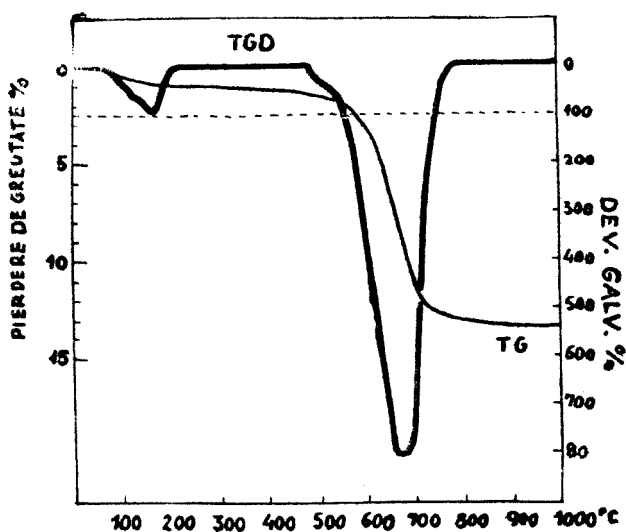
Formula chimică	% în fracţiunea cu apă higroscopică				% în materia uscată a fracţiunii			
	II	III	IV	V	II	III	IV	V
H ₂ O higrosc.	9,50	11,65	11,80	12,88	—	—	—	—
SiO ₂	55,03	50,10	52,76	47,67	60,50	56,70	59,80	54,73
Al ₂ O ₃	18,25	19,67	18,03	19,81	20,18	22,38	20,45	22,80
Fe ₂ O ₃	7,35	6,89	7,45	8,07	8,08	7,76	8,45	9,16
CaO	1,36	1,22	1,35	1,02	1,49	1,38	1,53	1,14
MgO	1,08	1,08	0,38	1,11	1,18	1,22	0,43	1,28
S	0,10	0,13	0,13	0,11	0,10	0,14	0,14	0,12
P.C.	5,80	7,05	6,14	7,13	6,38	7,98	6,96	8,18
CO ₂	0,86	0,96	0,82	0,94	0,95	1,08	0,93	1,08

Na₂O + K₂O: 2% în materialul integral.

Datele tabelului arată că în starea de umiditate cu care au rezultat fracţiunile din operaţia de separare, conţinutul de bioxid de siliciu al materialului integral — 51,79% — este apropiat de procentajul minim de 52% cernt pentru pământurile decolorante. În stare uscată la 300°C, conţinutul de SiO₂ este de 58,60, deci peste limita menţionată. Modulul caracteristic $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ se încadrează în limitele stabilite de 0,02–0,05, la fel oxizii alcalini şi alcalino-pământoşi sînt conţinuţi sub limitele maxime admise de 3% respectiv 7%.

4. *Analiza termică.* Curbele termogravimetrice (TG) şi termoderivate (TGD) prezentate în figurile 1–5, permit comparaţia între comportarea fracţiunilor IV şi V (de 0,02–0,002 mm diametru şi cu diametrul aparent sub 0,002 mm) cu caolinul „imperial” de Zetlitz, cu fracţiunea montmorillonitică din bentonita

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



de la Valea Chioarului și cu haloisitul de la Baia Mare. Domeniul larg de deshidratare masivă între 180°C — și 200°C (corespunzător primului punct de descompunere la 142 grade C al haloisitului), urmat de o altă deshidratare caracteristică între 500°C și 600°C, la fel ca și asemănarea curbei de deshidratare cu cea a haloisitului de la Baia Mare, demonstrează că materialul de la Sindominic-Ciuc este de

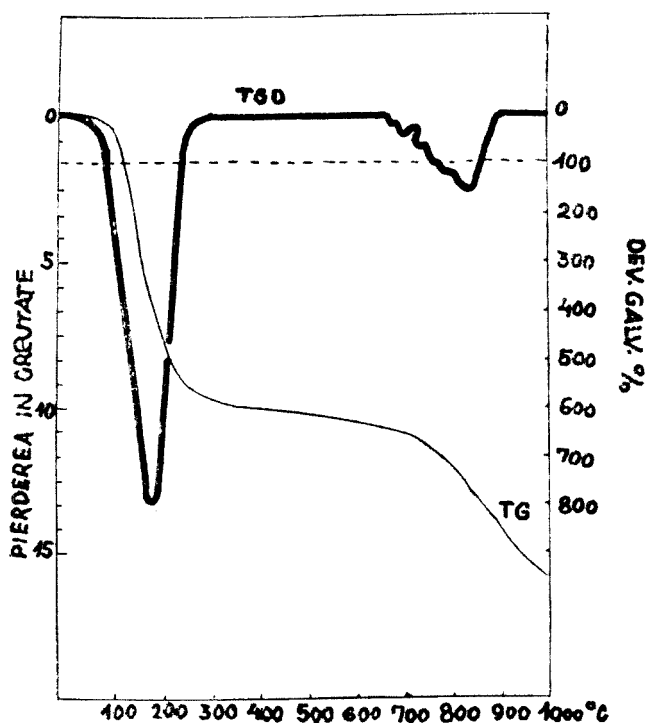


Fig. 2. Curbele termice TG și TGD pentru montmorillonit de la Valea Chioarului.

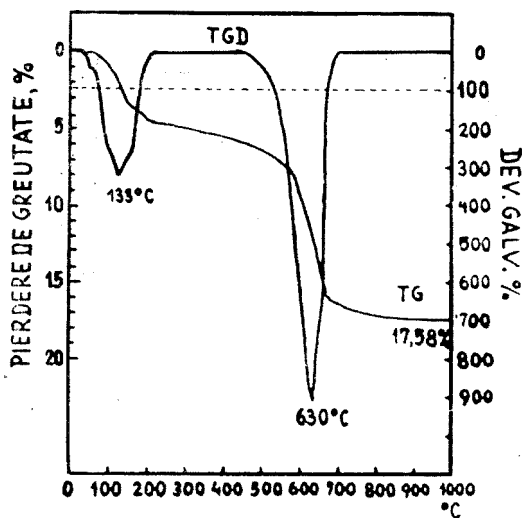


Fig. 3. Curbele termice TG și TGD pentru haloisit din Baia Mare.

natură caolinit-haloisitică, de acord cu constatările analizei microscopice. (S-a lucrat cu dispozitivul de balanță termogravimetrică descris de L. Erdélyi, și colaboratorii [4, 5] la un regim de creștere a temperaturii cu 10°C pe minut.)

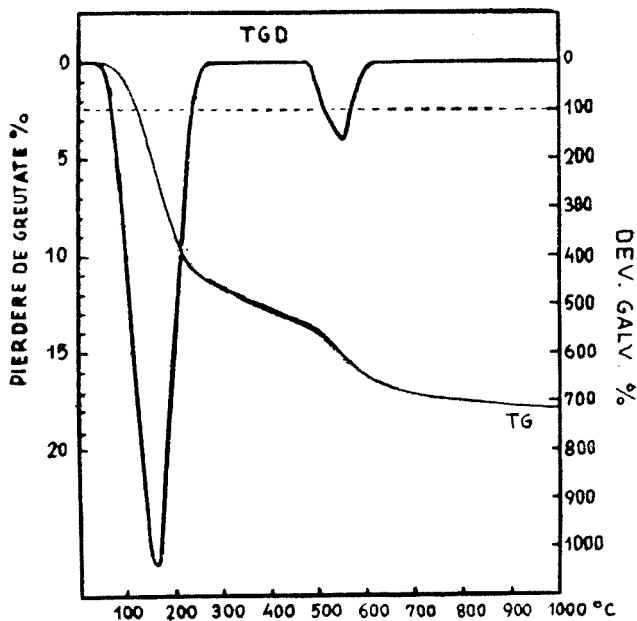


Fig. 4. Curbele termice TG și TGD pentru argila de la Sindominic-Ciuc, fracțiunea IV (0,02-0,002 mm).

5. *Proprietățile sorbante* au fost examinate pe izotermele de desorbție a benzenului pe fracțiunile II, III, IV și V după metoda lui G. N i a c [6]. Valorile obținute sînt arătate în tabelele 3-6 și reprezentate grafic în diagramele figurilor 6 și 7. Izotermele de desorbție arată un aspect de tip II din clasificarea lui B r u n a u e r, D e m i n g și T e l l e r [9]. Domeniul de repartizare a punctelor izotermelor pentru cele patru fracțiuni studiate se plasează între două limite destul de nete, create de fracțiunile sub 0,002 mm (V) și 2-0,25 mm (II). Fracțiunile 0,25-0,02 mm și 0,02-0,002 mm se apropie pînă la suprapunere cu fracțiunea 2-0,25 mm, în special la presiuni de echilibru sub 0,5.

Mult mai deosebită pare comportarea fracțiunii sub 0,002 mm, care arată o izotermă de desorbție de tip II cu un destul de accentuat caracter adsorbant. Întrucît prezintă importanță din acest punct de vedere numai fracțiunea sub 0,002 mm, calculul suprafeței specifice a fost executat numai pentru aceasta. Nu au mai fost prezentate în tabele valorile care nu intervin în calculul suprafețelor specifice, de care s-a ținut însă cont la trasarea diagramelor din fig. 6. Calculul suprafeței specifice pentru fracțiunea sub 0,002 mm, a dat o valoare de 276 m²/g. Aceasta dovedește că fracțiunea fină din materialul de la Sîndomiciu-Ciuc poate prezenta importanță în utilizarea ca pămînt decolorant, unde se face apel la proprietățile sorbante indicate.

Tabel 3

Desorbția benzenului pe fracțiunea
II (2-0,25 mm)
Linearizare B.E.T.

Nr. crt.	$x = p/p_0$	Benzenul adsorbit g/g	$y = \frac{x}{m(1-x)}$
1	1,000	0,4440	
2	1,000	0,4241	
16	0,727	0,1265	
17	0,625	0,1070	
18	0,552	0,0870	
18	0,552	0,0870	11,67
19	0,440	0,0673	9,8
20	0,317	0,0475	8,76
21	0,195	0,0277	

Tabel 4

Desorbția benzenului pe fracțiunea
III (0,25-0,02 mm)
Linearizare B.E.T.

Nr. crt.	$x = p/p_0$	Benzenul adsorbit g/g	$y = \frac{x}{m(1-x)}$
1	1,000	0,4040	
16	0,612	0,1140	
17	0,532	0,0945	12,05
18	0,328	0,0562	8,70
19	0,228	0,0370	8,00

Tabel 5

Desorbția benzenului pe fracțiunea
IV (0,02-0,002 mm)
Linearizare B.E.T.

Nr. crt.	$x = p/p_0$	Benzenul adsorbit g/g	$y = \frac{x}{m(1-x)}$
1	1,000	0,4540	
15	0,500	0,0912	
16	0,455	0,0834	10,1
17	0,396	0,0650	8,28
18	0,320	0,0570	8,78
19	0,253	0,0385	7,56
20	0,188	0,0306	9,92
21	0,147	0,0174	

Tabel 6

Desorbția benzenului pe fracțiunea
V (< 0,002 mm)
Linearizare B.E.T.

Nr. crt.	$x = p/p_0$	Benzenul adsorbit g/g	$y = \frac{x}{m(1-x)}$
1	1,000	0,5600	
13	0,660	0,1850	
14	0,560	0,1540	
15	0,450	0,1230	
16	0,382	0,1080	5,74
17	0,301	0,0914	4,74
18	0,234	0,0765	4,00
19	0,173	0,0600	3,50
20	0,137	0,0452	3,50
21	0,040	0,0292	---

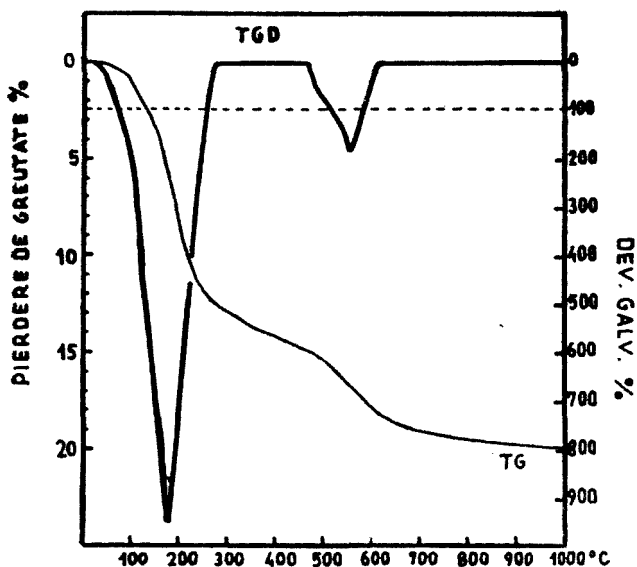


Fig. 5. Curbele termice TG și TGD pentru argila de la Sindomic-Ciuc, fracțiunea V (sub 0,002 mm).

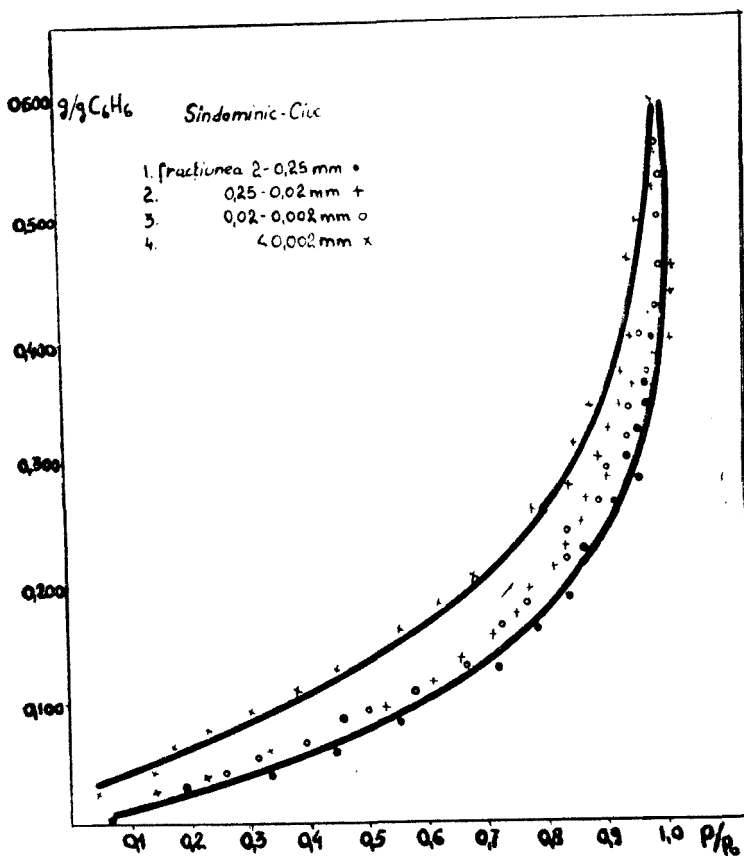


Fig. 6. Izotermele de desorbție ale benzenului pe argila de la Sindomic-Ciuc, fracțiunile II, III, IV, V). 2-0,25; 0,25-0,02 mm; 0,02-0,002 mm și < 0,002 mm.

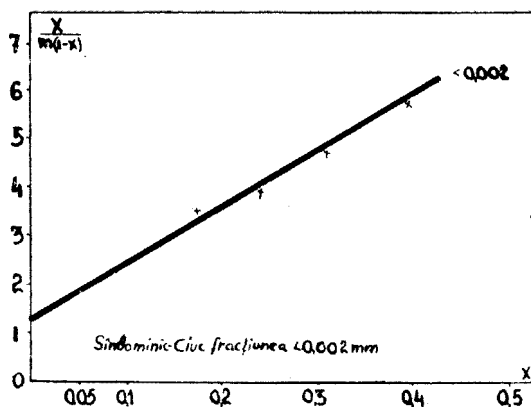


Fig. 7. Linearizarea B.E.T. pentru izoterma de desorbție a benzenului pe argila de la Sîndominic-Ciuc, fracțiunea V (sub 0,002 mm).

Concluzii. Materialul de la Sîndominic-Ciuc este o argilă caolinică cu impurități de fier (limonit) și silicați provenită prin alterarea incompletă a unei roci vulcanice, și constituită din fragmente granulare de diferite dimensiuni datorită cimentării inegale a componentilor mineralogici prin criptocristalele de caolin, illit, haloisit (limonit și calcit). De la fragmentele de 2 mm diametru, pînă la particulele cu diametrul aparent mai mic ca 0,002 mm, abundența fracțiunilor granulometrice scade paralel cu micșorarea dimensiunilor lor. Alături de mineralele menționate, materialul mai conține cuarț, biotit, hornblendă și augit. Diagramele termogravimetrice (TG) și termoderivate (TGD) trasate în domeniul de temperatură: 20°C—1140°C arată caracterul caolinic - haloisit al rocii. Proprietățile sorbante examinate pe izotermele de desorbție a benzenului pe fracțiunile granulometrice de diferite diametre, au condus la stabilirea valorii de 276 m²/g pentru suprafața specifică a fracțiunii cu diametrul sub 0,002 mm. Prezența acestei fracțiuni — alături de restul materialului caracterizat prin suprafețe specifice mult mai scăzute — justifică încercările de a utiliza ca pămînt decolorant argila caolinică-haloisită de la Sîndominic-Ciuc.

(Intrat în redacție la 20 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Grengg, *Tonindustrie Ztg.*, Berlin, **21**, 61 (1940).
2. E. Felszeghy, M. Ilieș, M. Kulesár, 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, „*Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*” **4** (2), 174 (1959), aceeași și I. Soos, *ibidem*, **7** (1), 87 (1962); aceeași 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, *Építőanyag*, **14**, (1), 16 (1962).
6. G. Niac, „*Stud. Univ. Babeș-Bolyai*” ser. I, „*Chem*”, **3**(2), 77 (1958).
7. M. Dubinin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **30**, 1952 1840 (1956).
8. E. Felszeghy și E. Literat, „*Inst. politehnic Cluj, Lucr. științifice*” **2**, 171—179 (1959).
9. Erdey-Grúz T., Schay G., *Chimie fizică*, vol. II, Ed. tehnică, 1954.

К ИССЛЕДОВАНИЮ КОЛЛОИДНЫХ ГЛИН СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ РУМЫНИИ (IX)

Глина местности Сындоминик-Чук

(Резюме)

Порода местности Сындоминик-Чук является каолиново-галойситовой глиной, происходящей путём выветривания вулканической породы. Каолиново-галойситовый характер выявлен данными термического анализа (диаграммы Tg и TGD), проведенного между температурами 20°C и 1140°C и микроскопическим анализом, посредством которого обнаружили, наряду с криптокристаллами основной глины (каолинит, галойсит, иллит) следующие минералы: кварц, лимонит, биотит, роговая обманка, авгит. Материал составлен из частиц различных грануляций, количество которых убывает постепенно от частиц с размером больше 2 мм до частиц с кажущимся диаметром меньше 0,002 мм. Исследование десорбционных изотерм бензола гранулометрических фракций, отделенных анализом седиментации, показало, что лишь фракция частиц с кажущимся диаметром меньше 0,002 мм имеет специфическую поверхность 276 м²/г, оправдывая её использование в качестве обесцвечивающей земли.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES ARGILES COLLOÏDALES DE ROUMANIE (IX)

L'argile de Sîndomiciu-Ciuc

(Résumé)

La roche de Sîndomiciu-Ciuc est une argile kaolinique-haloïsitique provenant de la désagrégation d'une roche volcanique. Le caractère kaolinique-haloïsitique a été mis en évidence par les résultats de l'analyse thermique (diagrammes TG et TGD) effectuée entre les températures 20°C—1140°C, et par l'analyse microscopique, qui a permis de constater outre les cryptocristaux de l'argile de base (kaolinite, haloïsite, illite), la présence des minéraux suivants: quartz, limonite, hornblende, augite. Relativement à la texture, le matériel est formé de fragments de diverses granulations, dont l'abondance va décroissant, des particules supérieures à 2 mm jusqu'à celles de diamètre apparent inférieur à 0,002 mm. L'étude des isothermes de désorption du benzène par fractions granulométriques séparées grâce à l'analyse de sédimentation, a montré que seule la fraction des particules à diamètre apparent inférieur à 0,002 a une surface spécifique apte à conférer au matériel des propriétés de terre décolorante, soit 270 m²/g, justifiant son emploi à cet effet.

DETERMINAREA ACIDULUI ASCORBIC CU AJUTORUL SĂRURILOR CUPRICE (III)

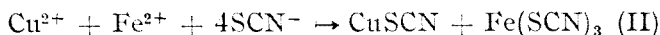
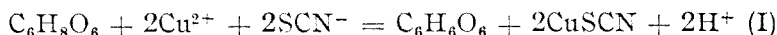
Utilizarea sistemului redox $\text{Fe(II)} - \text{Fe(III)} - (\text{SCN})^-$ pentru indicarea sfârșitului
titrării

de

Acad. RALUCA RIPAN și GRIGORE TĂUTU

Lucrarea de față își propune să studieze posibilitatea determinării acidului ascorbic utilizând săruri cuprice și sistemul redox $\text{Fe(II)} - \text{Fe(III)} - (\text{SCN})^-$, pentru indicarea sfârșitului titrării.

Reacțiile care stau la baza metodei sînt :



Reacția (I) are loc înainte de punctul de echivalență, iar reacția (II) are loc la punctul de echivalență. Reacția (II) a fost bine studiată [1] din punct de vedere redox și cinetic și utilizată [2] pentru determinarea ascorbiometrică indirectă a cuprului.

Problema determinării acidului ascorbic cu săruri cuprice a preocupat și pe alți autori [3] care adaugă la acidul ascorbic în mediu alcalin, sulfosalicilat de cupru, excesul de sare cuprică îl determină iodometric.

Metoda propusă permite titrarea directă a acidului ascorbic cu sare cuprică în prezența tiocianatului de potasiu și a ionului Fe(II) .

Indicarea sfârșitului titrării se face fără consum de reactiv, folosindu-se drept indicator sarea ferică, care sub acțiunea acidului ascorbic se reduce la sare feroasă. La punctul de echivalență sub acțiunea sării cuprice se reformează sarea ferică, avînd loc virajul de la incolor la roșu intens, datorită formării tiocianatului feric.

Partea experimentală. Reactivii necesari :

— Acid ascorbic 10^{-1} n, preparat prin dizolvarea unei cantități cîntărite de acid ascorbic, în apă bidistilată. Titrul stabilit cu iodat [4].

— Soluție 10^{-1} n, de sulfat de cupru, preparată prin dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în apă bidistilată. Titrul stabilit iodometric și electrogravimetric.

— Acid clorhidric 0,2 n.

— Tiocianat de potasiu, soluție apoasă 20%.

— Indicator : Soluția apoasă de clorură ferică 1%.

Modul de lucru. La 10–25 ml soluție 10^{-1} n de acid ascorbic se adaugă 5 ml acid clorhidric 0,2 n 5 ml soluție 20% tiocianat de potasiu și 3–5 picături clorură ferică 1%. Se titrează apoi cu soluție 10^{-1} n sulfat de cupru pînă la trecerea culorii de la incolor la roșu intens, persistent. Spre sfîrșit titrarea se face mai încet.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabel 1

Titarea acidului ascorbic cu sulfat de cupru

$C_6H_8O_6$ 0,1 n luat, <i>a</i> ml	$C_6H_8O_6$ 0,1 n găsit, <i>b</i> ml	Diferența <i>a</i> – <i>b</i> ml	Eroarea, %
10,04	10,07	+0,03	+0,03
20,05	20,01	–0,04	–0,20
20,08	20,11	+0,03	+0,15
25,06	25,06	0,00	0,00

Titarea acidului ascorbic cu săruri cuprice se poate face cu o precizie de $\pm 0,45\%$. Dintre sărurile cuprice utilizate la titrare se exclud cele cu anioni comple-xanți puternici pentru ionul feric.

(Intrat în redacție la 13 iunie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*. Sec. Edit. Prentice – Hall Inc., New-York, p. 186, 223 (1953).
2. L. Erdey și E. Bodor. *Z. analyt. chem.*, **157**, 167 (1957)
3. C. Rabeca, R. Stănescu și M. Rabeca, *Analele Univ. „C. I. Parhon”, București, Ser. șt. nat.*, **16**, 107 (1957).
4. L. Erdey și E. Bodor, *Analyt. Chem.*, **24**, 418 (1952).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ (III)

Использование редоксной системы Fe(II) – Fe(III) – (SCN) для указания конца титрования
(Резюме)

Определение аскорбиновой кислоты солями двухвалентной меди, используя редоксную систему Fe(II) – Fe(III) – (SCN) для указания конца титрования, можно проводить с точностью до $\pm 0,45\%$.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE A L'AIDE DE SELS CUPRIQUES (III)

Utilisation du système redox Fe(II) – Fe(III) – (SCN) pour l'indication de la fin du titrage
(Résumé)

Cette détermination peut être effectuée en obtenant une précision de $\pm 0,45\%$.

METODA COULOMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA CARBONAȚILOR DIN SODĂ CAUSTICĂ

Notă de laborator

de

E. SCHÖNBERGER și S. BAHMÜLLER

În ultima vreme metoda coulometrică de determinare a carbonului din oțeluri câștigă tot mai mult teren. Posibilitatea determinării foarte precise pe această cale a bioxidului de carbon ne-a condus la ideea de a încerca dozarea cantităților mici de carbonați din soda caustică, cu atât mai mult, cu cât calitatea și prețul sodei caustice depinde mult de conținutul de carbonați și metodele curente volumetrice de analiză nu mai sînt satisfăcătoare.

Metoda coulometrică de dozare a CO_2 a fost elaborată de O e l s e n [1] și desăvîrșită de A b r e s c h [2]. După datele lui W e t t e r n i c k [3] limitele de dozare sînt de ordinul microgramului.

Autorii citați absorb CO_2 în soluție alcalinizată de clorură de bariu și determină punctul final al titrării coulometrice potențiomtric utilizînd un electrod indicator de platină în apă oxigenată și unul de referință de mercur/acetat mercuric. La neutralitate potențialul electrodului indicator este egal cu cel al electrodului de referință.

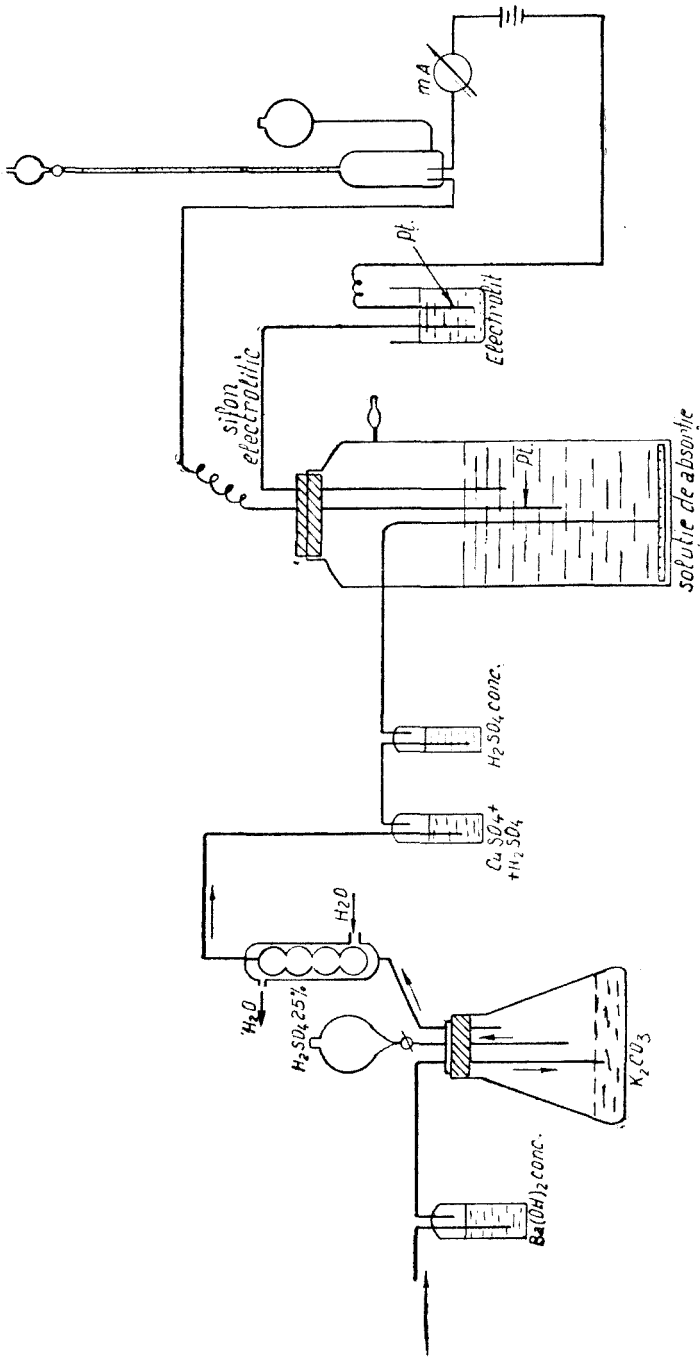
Pe lîngă avantajele ei metoda prezintă și unele lipsuri.

În primul rînd potențialul electrodului cu apă oxigenată este în funcție de pH și de conținutul de apă oxigenată al soluției. Cum în decursul unei determinări apa oxigenată se descompune parțial este de așteptat ca potențialul electrodului indicator să se modifice. Pe de altă parte, se constată de către Z u g r ă v e s c u și S ă n d u l e s c u [4] că potențialul electrodului indicator se modifică în funcție de densitatea curentului de electroliză folosit în coulometru.

Ținînd cont de aceste observații am folosit pentru indicarea punctului final al titrării coulometrice metoda colorimetrică.

Metoda de analiză. Probele conținînd carbonat se descompun într-un flacon, cu acid sulfuric 20%. CO_2 eliberat se antrenează cu aer sau alt gaz în prealabil purificat de CO_2 . Gazele sînt trecute prin vase spălătoare cu H_2SO_4 și apoi absorbite în celula de absorbție. Lichidul de absorbție constă din 10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 cc butanol și NaOH pînă la reacție slab alcalină față de fenolftaleină. Barbotorul conținînd un electrod de platină este pus în legătură, prin intermediul unui sifon electrolitic, cu cel de al doilea electrod. Cei doi electrozi sînt conectați la o sursă de curent continuu prin intermediul unui coulometru cu gaz tonant și un instrument de măsură (miliampermetru).

CO_2 absorbit decolorează soluția alcalină de fenolftaleină. Ea va fi supusă electrolizei la 1–10 mA pînă la recolorarea persistentă a soluției.



INSTALATIA PENTRU DETERMINAREA Cu_2

Folosind o celulă de absorbție cu volum mare, același lichid — după o preelectroliză necesară alcalinizării — poate fi folosit de câteva zeci de ori.

Aparatura utilizată este schematizată în fig.1.

În tabelul 1 sînt redată unele rezultate experimentale obținute pe probe cu conținut cunoscut de CO_2 .

Tabel 1

Nr. crt.	K_2CO_3 luat în analiză mg	K_2CO_3 experimental mg
1	52,33	47,97
2	52,33	48,60
3	52,33	48,60
4	52,33	48,60
5	52,33	49,75
6	52,33	49,23
7	52,33	47,67
8	52,33	46,73
9	52,33	50,08
10	52,33	48,60

Tabel 2

Nr. crt.	K_2CO_3 luat în lucru mg	K_2CO_3 experimental mg
1	26,16	23,66
2	26,16	23,66
3	26,16	23,66
4	26,16	25,56
5	26,16	24,62
6	26,16	25,56
7	26,16	23,66
8	26,16	23,66
9	26,16	24,67
10	26,16	25,66

După cum rezultă din datele de mai sus rezultatele sînt reproductibile, cu condiția ca gazul antrenant să fie lipsit de CO_2 sau alte gaze cu caracter acid (SO_2 , mercaptani din gazul metan, SH_2). Abaterile în minus se datoresc randamentului de curent sub 100% al coulometrului utilizat.

Metoda propusă este aptă pentru determinarea unor cantități de carbonați și mai mici după cum rezultă din tabelul 2.

Concluzii. Determinarea coulometrică a carbonaților este posibilă în condiții reproductibile. Limita inferioară a cantității determinate depinde de precizia coulometrului utilizat. Determinarea colorimetrică a punctului final se încadrează în precizia determinării.

(Intrat în redacție la 12 martie 1968)

BIBLIOGRAFIE

1. W. Oelsen și G. Graue, *Angew. Chem.*, **64**, 24 (1952).
2. K. Abresch și J. Klassen, *Coulometrische Analyse*, Verlag Chemie, 1961.
3. L. Wetternick, *Mikrochim. Acta*, **55**, 509 (1954).
4. P. Gh. Zugrăvescu și D. Săndulescu, *Rev. Chim. (București)*, **15**, 40 (1964).

КУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ ИЗ ГИДРООКСИ НАТРИЯ

(Резюме)

Приводится кулометрический метод определения карбонатов из гидроокиси натрия. Карбонаты разлагаются 20%-ной серной кислотой и выделенная CO_2 каптируется в ошелоченном растворе хлористого бария с прибавкой 2,5%-ного бутилового спирта. Перетитрование кислотности осуществляется электролитическим путём, в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Метод, употребляющий кулометр с взрывчатым газом, даёт воспроизводимые результаты для количеств CO_2 тысячного весового порядка.

COULOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE
CARBONATES IN CAUSTIC SODA*Laboratory Note*

(S u m m a r y)

The authors present a coulometric method for the determination of carbonates in caustic soda. The carbonates are decomposed with 20 per cent sulphuric acid and CO_2 freed is collected in an alkalinized solution of barium chloride containing 2.5 per cent butanol. The back-titration of acidity is performed electrolytically in presence of phenolphthalein.

Using a hydrogen-oxygen coulometer the suggested method gives reproducible results in the determination of CO_2 in milligram amounts.

DETERMINAREA INDIULUI(III) CU COMPLEXON III ÎN PREZENȚĂ DE HEMATOXILINĂ, GALEINĂ SAU ERIOCROM ROȘU B

de

FLOAREA SCRIDON și IOAN AL. CRIȘAN

Determinarea indiului(III) cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) s-a făcut prin mai multe procedee: prin titrare directă, prin retitrarea excesului de complexon și prin metode fizico-chimice. Aceste metode sînt însă mereu îmbunătățite, mai ales prin introducerea unor noi indicatori metalocromici, descoperiți sau folosiți în ultimul timp în titrările complexonometrice.

În lucrarea prezentă se dau două procedee noi de determinare a indiului(III) (prin titrare directă și prin retitrarea excesului de complexon III) în prezența unor indicatori metalocromici care nu au fost folosiți pînă în prezent la determinarea complexonometrică a indiului(III).

Ținînd cont de domeniul de stabilitate al etilendiamintetraacetatului de indiu (III) în funcție de aciditatea mediului de reacție [1] și folosind indicatorii menționați în titlu, s-au stabilit următoarele metode de determinare pentru indiul trivalent.

Modul de lucru. I. *Determinarea prin titrare directă.* La soluția ce conține 15–30 mg indiu(III) în 10–20 cm³, de pH = 1, se adaugă 20 cm³ soluție tampon de pH = 3,5 (acid acetic și acetat de sodiu) și 0,2–0,5 cm³ soluție de indicator (hematoxilină 0,5% sau eriocrom roșu B 0,5%), apoi se titrează cu o soluție de complexon III 0,02 M pînă la virajul culorii de la roșu violet la galben lămie (în cazul hematoxilinei) sau de la roșu la galben paiu (în cazul folosirii indicatorului eriocrom roșu B). În tabelul 1 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unei serii de probe sintetice.

Tabel 1

Indicator	miligrame indiu(III)		
	luat	aflat	diferență
Hematoxilină	15,76	15,66	+0,10
	17,73	17,76	+0,03
	19,80	19,94	+0,14
	25,61	25,68	+0,07
	29,55	29,54	-0,01
Eriocrom roșu B	15,76	15,74	-0,02
	17,73	17,78	+0,05
	19,80	19,81	+0,01
	25,61	25,65	+0,04
	29,55	29,58	+0,03

Observație. Cifrele din coloana „aflat” reprezintă media a cîte patru determinări individuale.

II. *Determinarea prin retirarea excesului.* La soluția ce conține 15–30 mg indiu(III) în 10–20 cm³, de pH = 1, se adaugă 20 cm³ soluție de complexon III 0,02 M, 20 cm³ soluție tampon de pH = 10 (amoniac și clorură de amoniu) și 0,2 – 0,5 cm³ soluție de indicator (galeină 0,02%, hematoxilină 0,5% sau eriocrom roșu B 0,5%). În continuare, se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de CuSO₄ 0,02 M, până la virajul culorii de la roșu la albastru violet (în cazul galeinei), de la roșu la albastru (în cazul hematoxilinei) sau de la portocaliu la albastru indigo (în cazul folosirii indicatorului eriocrom roșu B).

Observație. S-a constatat că dintre cei trei indicatori folosiți la determinarea indiumului prin retirarea excesului de complexon III, cel mai bine funcționează galeina. Dar în acest caz, s-a observat că virajul culorii este mai net, dacă se încălzește soluția până la fierbere înainte de adăugarea soluției tampon și se efectuează titrarea la cald.

Tabel 2

Indicator	miligrame indiu(III)		
	luat	aflat	diferență
Eriocrom roșu B	15,76	15,58	-0,18
	17,73	17,70	-0,03
	19,80	19,78	-0,02
	25,61	25,86	+0,25
	29,55	29,28	-0,27
Galeină	15,76	15,80	+0,04
	17,73	17,75	+0,02
	19,80	19,87	+0,07
	25,61	25,65	+0,04
	29,55	29,60	+0,05
Hematoxilină	15,76	15,93	-0,37
	17,73	17,58	-0,15
	19,80	19,76	-0,04
	25,61	25,58	-0,03
	29,55	29,48	-0,07

Observație. Cifrele din coloana „aflat” reprezintă media a cîte patru determinări individuale.

În tabelul 2 se dau rezultatele obținute la determinarea indiumului(III) dintr-o serie de probe sintetice. Datele din tabelele 1 și 2 arată că se obțin rezultate satisfăcătoare, deci metodele de mai sus se pot folosi cu succes în practica laboratoarelor. Calculele s-au efectuat considerînd formarea complexonatului In(III) – EDTA.

(Intrat în redacție la 22 ianuarie 1968)

BIBLIOGRAFIE

- I. I. Al. Crișan, M. I. Onișor, R. Rusu, E. Gôrbe, C. I. Oprescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chemia*, **12** (2), 55 (1967).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ(III) КОМПЛЕКСОМ III В ПРИСУТСТВИИ ГЕМАТОКСИЛИНА, ГАЛЕИНА ИЛИ КРАСНОГО ЭРИОХРОМА В

(Резюме)

В работе приводятся два метода титрования индия(III) с помощью ЭДТА, а именно, один для определения индия (III) прямым титрованием с помощью ЭДТА в присутствии гематоксилина или красного эриохрома В, при pH = 3,5 (уксусная кислота и уксуснокислый натрий), а другой — путём перетитрования избытка ЭДТА CuSO₄ 0,02 M в присутствии красного эриохрома В, галейна или гематоксилина, при pH = 10 (аммиак и хлористый аммоний).

В случае последнего метода авторы отметили, что лучше всего функционирует галейн, однако в этом случае полагается вскипятить раствор перед прибавлением буферного раствора, а титрование следует проводить в горячем состоянии.

DÉTERMINATION DE L'INDIUM(III) PAR DU COMPLEXON III) EN PRÉSENCE D'HÉ-
MATOXYLINE, DE GALLÉINE OU D'ÉRYOCHROME
ROUGE B

(R é s u m é)

Les auteurs présentent deux procédés de titrage de l'indium(III) par l'EDTA, à savoir l'un pour la détermination de l'indium(III) par titrage direct à l'EDTA en présence d'hématoxyline ou d'éryochrome rouge B, au pH = 3,5 (acide acétique et acétate de sodium), l'autre par retitrage de l'excès d'EDTA avec CuSO_4 0,02 en présence d'éryochrome rouge B, de galléine ou d'hématoxyline, au pH = 10 (ammoniac et chlorure d'ammonium).

Dans le cas de l'emploi du dernier procédé on a constaté que c'est la galléine qui fonctionne le mieux, mais il est recommandé dans ce cas de faire bouillir la solution avant d'ajouter la solution tampon, ainsi que d'effectuer le titrage à chaud.

CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR (V)*

Politionații de tipul hexamin-cobaltic

de

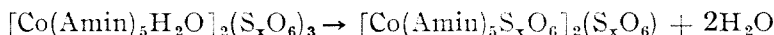
MAGDA SOMAY

În literatură sînt descriși doar cîțiva politionați de tipul hexamin-cobaltic [1—2].

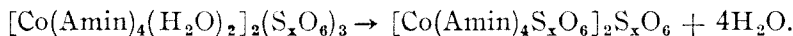
Studiul interacțiunii acizilor politionici, respectiv al sărurilor lor ușor solubile cu complecși hexamin-cobaltici ar putea conduce la abordarea următoarelor probleme preparative:

1. Obținerea politionaților normali de tipul: $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$.
2. Obținerea politionaților de tipul rozeo- și dirozeo-săruri: $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$.
3. Sinteza politionaților acizi de tipul: $[\text{Co}(\text{Amin})_6](\text{HS}_x\text{O}_6)_3$.
4. Sinteza politionaților micști: $[\text{Co}(\text{Amin})_6]\text{S}_x\text{O}_6\text{Y}$ unde $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , NCS^- , NO_3^- , ClO_4^- etc.
5. Sinteza politionato-pentamin- și politionato-tetramin-complecșilor cobaltici pe cale uscată, din rozeo-sărurile respective: $[\text{Co}(\text{Amin})_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$.

Obținerea unor rozeo- și dirozeo-politionați ar da posibilitatea de a sintetiza, pe cale uscată, politionato-penta- sau politionato-tetramin-derivați, conform schemei următoare:



respectiv



Sinteza unor astfel de derivați pe cale umedă, prin oxidarea sărurilor cobaltoase în prezență de amine și politionați, metodă generală aplicată, de altfel, pentru obținerea sărurilor de tipul monoacido-pentamin- și diacido-tetramin-cobaltic, nu a fost semnalată în literatură. Au fost descriși numai cîțiva tiosulfato-tetramin- și tiosulfato-pentamin-derivați ca de exemplu: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$ [3—4], $\text{Na}[\text{Coen}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ [5].

* IV. I. Soos, M. Somay Cs. Várhelyi, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **12** (1), 55 (1967).

Politionații micști trebuie să aibă proprietăți diferite în ceea ce privește forma cristalină, stabilitatea termică, precum și anumite abateri în spectrele IR.

Studiul termogravimetric al politionaților hexamin-cobaltici poate să ne furnizeze date asupra existenței unor produși intermediari de descompunere mai labili, ca de exemplu, politionato-tetramine, conform ecuației de piroliză:



În lucrarea de față am descris sinteza, proprietățile fizice, precum și analiza termogravimetrică a 19 politionați cobalt(III)-aminici micști și omogeni. Politionații rozeo-dirozeo-săruri de tipul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$, $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{S}_x\text{O}_6)_3$ [6] nu s-au putut obține în stare cristalină, din cauza solubilității lor foarte ridicate în apă; din acest motiv abordarea problemei 2 nu s-a putut realiza. Am încercat și obținerea politionaților cationilor complecși $[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, [7] $[\text{Coen}_2(\text{o}-\text{Fen})]^{3+}$, [8] $[\text{Coen}_2(\alpha-\alpha'\text{Dip})]^{3+}$ prin reacții de dublu schimb din soluția apoasă concentrată a clorurilor respective, însă din cauza solubilității extrem de ridicate a politionaților respectivi nu s-au putut obține în stare cristalină.

Analiza termogravimetrică a politionaților hexamin-cobaltici ne arată că în decursul pirolizei se pot forma, în majoritatea cazurilor, politionato-tetramine în jur de 200–230°C ca produși intermediari de descompunere foarte labili. Cerculile pline de pe termograme arată valorile teoretice calculate pentru formarea politionato-tetraminelor. Aceste valori teoretice coincid numai în puține cazuri cu primul sau al doilea cot, mai slab exprimat al termogramelor (nr. 2, 4, 7, 8, 14, 15, 16, 17). Din alura termogramelor reiese că politionato-tetraminele respective nu se pot obține pe cale termică (lipsa palierelor bine definite corespunzătoare acestor transformări).

Comparând termogramele politionaților omogeni cu ale celor micști, se poate constata că stabilitatea termică a primilor este mai mică. Stabilitatea termică a politionaților hexamin-cobaltici omogeni: $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_3\text{O}_6)_3$, $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3$ și $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2(\text{S}_5\text{O}_6)_3$ descreește ca și în cazul monoacido-pentaminelor și diacido-tetraminelor descrise în lucrări anterioare.

Produsul final al termolizei în toate cazurile la 900°C este Co_3O_4 , care se formează într-un raport stoichiometric.

Piroliza politionaților hexamin-cobaltici anhidri este un proces complicat și din acest motiv nu se pot efectua calcule cinetice pe baza măsurătorilor termogravimetrice.

Partea experimentală.

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (829,7). Se obține din 2,3 g (7,5 mmoli) BaS_2O_6 dizolvat în 10 ml apă și 1,73 g (5 mmoli) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ dizolvat în 75 ml apă. Substanță microcristalină de culoare galbenă. Randament: 1,0 g (48,2%).

calculat Co	15,54	NH_3	24,63	H_2O	3,25
găsit Co	15,03	NH_3	24,40	H_2O	3,17

După cum se vede din termograma 1, substanța pierde 1,5 molecule de apă pînă la 90°C. Temperatura de descompunere este în jur de 190°C.

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (356,7). Dacă se amestecă 10 ml soluție apoasă de BaS_2O_6 de concentrația 7,5 mmoli cu 20 ml soluție apoasă de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ conținând 1,33 g (5 mmoli) de

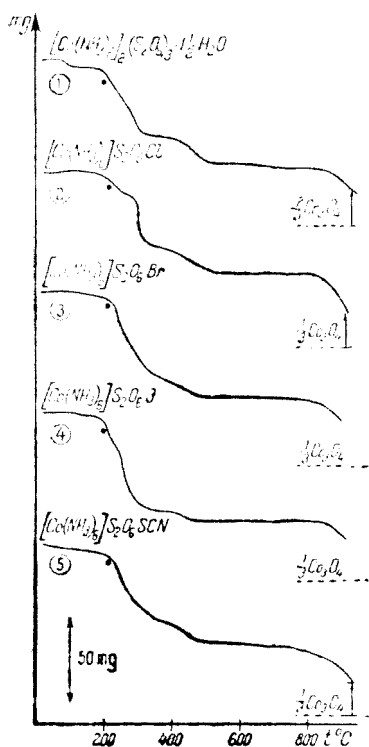


Fig. 1. Termogramele substanțelor nr. 1–5.

Substanță, se obține un complex mixt, cu două feluri de anioni în sfera exterioră de coordinație. Substanța rezultată este de culoare galbenă. Sub microscop apar agregate de cristale aciculare. Randament: 1,7 g (63,5%).

calculat	Co	16,52	NH ₃	28,65	S	17,98
găsit	Co	16,20	NH ₃	28,05	S	17,44

Termograma 2 arată că substanța nu conține apă de cristalizare. Se descompune aproape de 200°C.

3. [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆Br (401,2). La 50 ml soluție apoasă de concentrația 5 mmoli [Co(NH₃)₆]²⁺Br₃ se adaugă treptat 10 ml soluție apoasă de BaS₂O₆ conținând 2,23 g (7,5 mmoli). Se formează o substanță galbenă, cristalină, strălucitoare alcătuită din prisme scurte, paralelipipedice. Randament: 2,0 g (66,4%).

calculat	Co	14,69	NH ₃	25,47	S	15,99
găsit	Co	14,90	NH ₃	25,18	S	15,32

Din termograma 3 se vede că după 230°C începe o descompunere mai accentuată.

4. [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆ (448,2). La sinteză s-a folosit 200 ml soluție apoasă de [Co(NH₃)₆]²⁺ de concentrația 5 mmoli și 2,23 g BaS₂O₆ solid. După filtrare am lăsat soluția în repaus pînă a doua zi. Am obținut cristale aciculare, bine dezvoltate, strălucitoare. Randament: 0,8 g (23,8%).

calculat	Co	13,15	NH ₃	22,80	S	14,64
găsit	Co	12,74	NH ₃	22,27	S	13,96

Din termograma 4 se vede că substanța se descompune la peste 180°C.

5. [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆SCN (379,3). Se obține din 30 ml soluție apoasă [Co(NH₃)₆]²⁺(SCN)₂ de concentrația 5 mmoli și 2,23 g (7,5 mmoli) BaS₂O₆ dizolvat în 10 ml apă. Agregate de cristale mici neuniforme. Randament: 1,88 g (66,1%).

calculat	Co	15,53	NH ₃	26,94
găsit	Co	15,82	NH ₃	26,37

Temperatura de descompunere este în jur de 180°C (termograma 5).

S-a încercat sinteza [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆ClO₄ printr-o metodă analogă, însă s-a obținut numai [Co(NH₃)₆]₂(S₂O₆)₃.

6. [Co(NH₃)₆]₂(S₂O₆)₃ (898,8). La sinteză s-a folosit 1,75 g (5 mmoli) [Co(NH₃)₆]²⁺(NO₃)₃ în soluție apoasă saturată și 2,02 g K₂S₂O₆ solid. Rezultă o substanță microcristalină de culoare galbenă. Randament 1,0 g (45,9%).

calculat	Co	13,11	NH ₃	22,74	S	32,11
găsit	Co	13,20	NH ₃	22,84	S	31,48

Din termograma 6 se vede că de la 160°C substanța se descompune.

7. [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆Cl (388,8). Se obține din 1,33 g (5 mmoli) [Co(NH₃)₆]²⁺Cl₃ dizolvat în 20 ml apă și 10 ml soluție apoasă de K₂S₂O₆ (7,5 mmoli). Prisme fibroase de culoare galbenă. Randament: 1,5 g (51,4%).

calculat	Co	15,16	NH ₃	26,28	S	24,74
găsit	Co	15,46	NH ₃	26,01	S	24,51

Este stabil pînă la 170°C (termograma 7).

8. [Co(NH₃)₆]₂S₂O₆Br (433,2). Sinteză analogă celei precedente; se utilizează 2,0 g (5 mmoli) [Co(NH₃)₆]²⁺Br₃ și 2,1 g K₂S₂O₆. Lamele transparente de culoare galbenă. Randament: 1,35 g (41,5%).

calculat	Co	13,60	NH ₃	23,59	S	22,20
găsit	Co	13,59	NH ₃	24,08	S	22,84

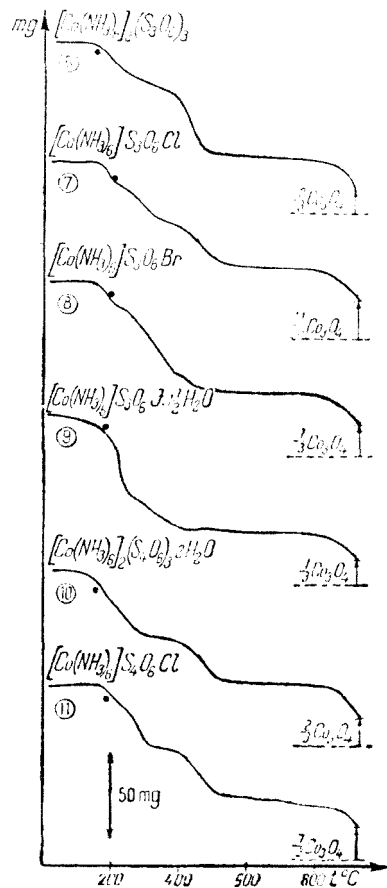


Fig. 2. Termogramele substanțelor nr. 6-11.

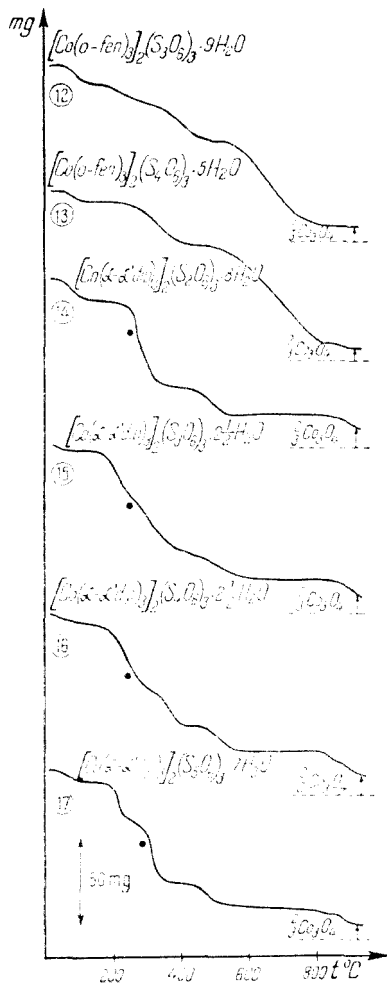


Fig. 3. Termogramele substanțelor nr. 12-17.

13. $[\text{Co}(\text{o-Fen})_3]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1960,6). Sinteză analogă celei precedente. Substanță cristalină de culoare galbenă, formată din bastonașe lungi, uniforme. Răndament: 3,2 g (65,4%).

calculat	Co	6,01	H ₂ O	4,59
găsit	Co	6,62	H ₂ O	4,47

Din termograma 13 reiese că substanța conține 5 molecule de apă.

S-a încercat și sinteza pentationatului, utilizând reactivul descris, dar substanța formată nu a fost unitară. Analiza chimică și termogravimetrică nu au confirmat formarea pentationatului respectiv.

14. $[\text{Co}(\alpha\text{-Dip})_3]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1359,2). Se prepară o soluție de $[\text{Co}(\alpha\text{-Dip})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$ [10] din 1,87 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 75 ml apă și se adaugă 3,45 g $\alpha\text{-Dip}$, se oxidează cu aer timp de 3-4 ore. Soluția filtrată se folosește pentru sinteză. La această soluție care conține aproximativ 5 mmoli $[\text{Co}(\alpha\text{-Dip})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$ se adaugă 2,24 g BaS_2O_8 dizolvat în puțină apă. Precipită imediat o substanță microcristalină, strălucitoare. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer. Răndament: 2,0 g (39,4%).

calculat	Co	8,67	H ₂ O	11,70
găsit	Co	8,08	H ₂ O	11,29

Temperatura de desbompunere este în jur de 150°C.

9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (489,2). Se obține în mod analog cu substanța precedentă. Pentru sinteză s-a folosit 200 ml soluție apoasă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de concentrația 5 mmoli și 2,1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solid. Se formează cristale frumoase, aciculare. Răndament: 1,5 g (40, 8%).

calculat	Co	12,10	NH ₃	20,89	H ₂ O	1,82
găsit	Co	12,21	NH ₃	20,79	H ₂ O	1,84

Din termograma 9 se vede că substanța conține 1,5 molecule de apă.

10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1031,1). Se obține din 1,73 g (5 mmoli) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ în soluție apoasă saturată și 2,02 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solid. Substanță microcristalină de culoare galbenă. Răndament: 1,5 g (58,2%).

calculat	Co	11,43	NH ₃	19,82	N ₂ O	3,49
găsit	Co	11,95	NH ₃	19,75	H ₂ O	3,40

Termograma 10 arată că substanța conține 2 molecule de apă. După pierderea apei substanța se descompune.

11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}$ (420,8). Se formează prin reacție de dublu schimb dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\text{Cl}_3$ și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Se utilizează 1,33 g (5 mmoli) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\text{Cl}_3$ dizolvat în 20 ml apă și 2,02 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solid. Peste 10-15 minute se formează prisme lungi, trigonale. Răndament: 1,0 g (31,6%).

calculat	Co	14,01	NH ₃	24,33	S	30,48
găsit	Co	14,36	NH ₃	24,20	S	30,40

Se descompune la 180°C.

12. $[\text{Co}(\text{o-Fen})_3]_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1774,5). Se dizolvă 1,25 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 50 ml apă și se adaugă 2,70 g o-fenantrolină. Soluția obținută se oxidează cu aer timp de 3-4 ore, se filtrează, apoi se utilizează pentru sinteză.

La această soluție, care conține aproximativ 5 mmoli $[\text{Co}(\text{o-Fen})_3](\text{CH}_3\text{COO})_3$ [9], se adaugă 2,02 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solid. Se formează cristale de culoare galben-murdar, sub formă de lamele. Răndament: 2,8 g (63,3%).

calculat	Co	6,08	H ₂ O	8,39
găsit	Co	6,23	H ₂ O	8,19

Este de remarcat conținutul ridicat de apă de cristalizare, neținut la celelalte combinații complexe ale politionaților studiate anterior. Același conținut în apă s-a găsit pe cale termogravimetrică și prin uscarea în exicator peste P_2O_5 .

Din termograma 14 se vede că substanța conține 8 molecule de apă. Este neobișnuit acest conținut mare de apă la politionați.

15. $[Co(\alpha - \alpha'Dip)_3]_2(S_3O_6)_3 \cdot 2,5H_2O$. Se obține din soluția apoasă $[Co(\alpha - \alpha'Dip)_3](CH_3COO)_3$ de concentrația 5 mmoli și 2,02 g $K_2S_3O_6$ dizolvat în puțină apă. Cristale de culoare galben-auriu, în formă de lamle strălucitoare. În apă nu se dizolvă de loc. Rândament: 2,2 g (36,4%).

calculat	Co	7,03	H ₂ O	2,69
găsit	Co	7,32	H ₂ O	2,39

Substanța conține 2,5 molecule de apă. Este stabil până la 180°C.

16. $[Co(\alpha - \alpha'Dip)_3]_2(S_3O_6)_3 \cdot 2,5 H_2O$ (1771,6). Se obține în mod analog cu substanțele descrise mai sus. Substanță de culoare galbenă, formată din cristale paralelipipedice. Rândament: 2,3 (35,6%).

calculat	Co	6,65	H ₂ O	2,54
găsit	Co	7,07	H ₂ O	2,46

Substanța conține 2,5 molecule de apă (termograma 16). Se descompune în jur de 200°C.

17. $[Co(\alpha - \alpha'Dip)_3]_2(S_3O_6)_3 \cdot 7H_2O$ (1949,9). Pentationatul seriei se obține în mod identic cu substanțele precedente. Rândament: 3,4 g (51,2%).

calculat	Co	6,04	H ₂ O	6,22
găsit	Co	6,47	H ₂ O	6,59

Are un conținut ridicat de apă de cristalizare. Se descompune la 200°C (termograma 17).

18. $[Co(NH_3)_6]_2(S_3O_6)_3 \cdot H_2O$ (1709,2). Utilizând cationul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ am reușit să obținem doar pentationatul omogen și nu complecși micști. Este un precipitat microcristalin de culoare galbenă. Rândament: 1,0 g (36,0%).

calculat	Co	10,63	NH ₃	18,43	S	43,36	H ₂ O	1,62
găsit	Co	10,53	NH ₃	18,03	S	42,78	H ₂ O	1,59

Substanța este stabilă până la 180°C.

19. $[Coen_3]_2(S_3O_6)_3$ (1247,4). Cationul $[Coen_3]^{3+}$ nu formează precipitat cu anionii: $S_2O_8^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, doar cu $S_5O_6^{2-}$. Se obține aceeași substanță fie că se utilizează $[Coen_3]Cl_3$ fie $[Coen_3]Br_3$.

La sinteză s-au folosit 5 mmoli $[Coen_3]Cl_3$ în soluție apoasă concentrată și 2,71 g $K_2S_5O_6$ 1,5H₂O dizolvat în 15 ml apă. După câteva minute se separă un precipitat abundent de culoare galbenă. Rândament: 0,75 g (24,0%).

calculat	Co	9,45	S	38,55
găsit	Co	9,31	S	38,20

(Intrat în redacție la 27 noiembrie 1967)

BIBLIOGRAFIE

1. K. Glen, W. Cuntze și K. Rehm, Z. anorg. Chem., **237**, 89, 187 (1938).
2. S. Bruno, Atti e Relazioni Accad. Pugliese Sci., [2] II, **11**, 425 (1953); Chem. Abstr. **1956**, 6996.
3. P. B. Sarkar și T. Dar-Gupta, J. Indian Chem. Soc., **7**, 805 (1938).
4. C. Duval și J. Lecomte, Bull. Soc. chim. France, [5], **11**, 376 (1944).
5. B. C. Ray și P. B. Sarkar, J. Indian Chem. Soc., **10**, 625 (1933).
6. A. Werner, Liebigs Ann. Chem., **386**, 1 (1912).
7. J. C. Bailar, J. H. Haslam și E. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2226 (1936).
8. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, [5], **4**, 1783 (1937).
9. P. Pfeiffer și B. Werdelmann, Z. anorg. Chem. **263**, 31 (1950).
10. F. H. Burstall și R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., **1952**, 3570.

К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (V)
Политионаты гексаминкобальтового типа
 (Резюме)

Изучено взаимодействие политионатов щелочных металлов с гексаминкобальтовыми комплексными катионами: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{o-Fen})_3]^{3+}$, $(\text{Coen}_3)^{3+}$, $[\text{Co}(\alpha-\alpha'\text{-Dip})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\alpha-\alpha'\text{Dip})_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\text{o-Fen})]^{3+}$.

Путём реакций двойного обмена, в водных растворах, получено 19 Co (III) аминовых политионатов типа $[\text{Co}(\text{амин})_6]_2 (\text{S}_x\text{O}_6)_3$, соответственно смешанные комплексы $[\text{Co}(\text{амин})_6] \text{S}_x\text{O}_6\text{Y}$, где $\text{Y} = \text{Cl}^- \text{ Br}^-, \text{J}^-, \text{SCN}^-$.

Из термогравиметрического анализа этих веществ можно сделать вывод, что в отдельных случаях образуются политионато-тетраминны, как неустойчивые промежуточные продукты (термограммы 2, 3, 7, 8, 14, 15, 16, 17).

Кислотных политионатов $[\text{Co}(\text{амин})_6] \text{HS}_x\text{O}_6$ не получилось.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF POLYTHIONATES (V)
Polythionates of Hexamine Cobalt (III) Type
 (Summary)

The author studied the interaction of the polythionates of alkali metals with the following hexamine cobalt (III) complex cations $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{o-Fen})_3]^{3+}$, $(\text{Coen}_3)^{3+}$, $[\text{Co}(\alpha-\alpha'\text{Dip})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\alpha-\alpha'\text{Dip})_2]^{3+}$, $[\text{Coen}_2(\text{o-Fen})]^{3+}$.

By double exchange reactions, in aqueous solutions, there were obtained 19 Co(III) amine polythionates of the type $[\text{Co}(\text{Amin})_6]_2 (\text{S}_x\text{O}_6)_3$, respectively mixed complexes of the type $[\text{Co}(\text{Amine})_6] \text{S}_x\text{O}_6\text{Y}$ where $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{SCN}^-$.

It can be concluded from the thermogravimetric analysis data of these substances that in some cases polythionato-tetramines as labile intermediates were formed (thermograms 2, 4, 7, 8, 14, 15, 16, 17).

Acid polythionates $[\text{Co}(\text{Amine})_6] \text{HS}_x\text{O}_6$ were not obtained.

PAPIERTHERMOCHROMATOGRAPHIE (XII)

Überprüfung der Normalität der Verteilung im Falle der isothermen und im Falle der im Temperaturgradienten ausgeführten chromatographischen Messungen

CANDIN LITEANU und SIMION GOCAN

Die chromatographische Analyse ist eine physikalisch-chemische Trennungsmethode und stellt eine Gruppe von Operationen dar, für deren Ausführung eine spezielle Apparatur benötigt wird. Daher können und müssen die Ergebnisse der chromatographischen Analyse nach der Methode der mathematischen Statistik bearbeitet werden.

Für die statistische Bearbeitung einer Reihe von experimentellen Daten anhand der Parameter der Gaußschen Normalverteilung ist es offensichtlich notwendig, die Normalität der betreffenden Verteilung zu überprüfen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist gerade die Überprüfung der Normalität der Verteilung im Falle der isothermen Chromatographie, sowie im Falle der Chromatographie im Temperaturgradienten.

Um das Gesetz der Verteilung der R_f -Werte zu bestimmen, wurden 200 Messungen für das Ion Fe^{3+} sowohl in isothermen Bedingungen als auch in Temperaturgradienten durchgeführt. Die Entwicklungen wurden mit Hilfe der chromatographischen Kammer, deren Beschreibung sich in Arbeit [1] befindet, gemacht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 und 2 gegeben. Die Verteilung der beobachteten Frequenzen wurden in Abbildung 1 und 2 graphisch dargestellt. Um zu überprüfen, ob sich die R_f -Werte nach dem Normalgesetz verteilen, wurden folgende Kriterien verwendet: das Kriterium von Kolmogorov [2], das χ^2 [3] s. 316]-Kriterium und das Überprüfungs-kriterium der Normalität nach der grossen Anzahl kleiner Selektionen [3, s. 354].

1. *Das Kriterium von Kolmogorov.* Die Konvergenz der empirischen Verteilungsfunktion $F_n(x)$ gegen die theoretische Verteilungsfunktion $F(x)$ untersuchend, hat Kolmogorov folgenden Lehrsatz bewiesen:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left[d_n \leq \frac{\lambda_q}{\sqrt{n}} \right] = K(\lambda) \quad (-\infty < x < +\infty) \quad (1)$$

wo

$$d_n = \max |F_n(x) - F(x)|$$

Tabelle 1

R_f -Werte des Fe^{2+} Ions. Aufsteigende und isotherme Entwicklung, $t = 20^\circ\text{C}$.
 Eluent: mit HCl 4N gesättigtes n-Butanol; Whatman-Papier Nr. 4. Start-Front-Distanz = 10 cm

Probe	R_f										\bar{x}_i
1	0,091	0,080	0,080	0,089	0,100	0,088	0,092	0,070	0,073	0,083	0,0846
2	0,096	0,110	0,105	0,105	0,099	0,096	0,085	0,092	0,096	0,106	0,0989
3	0,083	0,082	0,091	0,081	0,081	0,085	0,087	0,087	0,080	0,097	0,0854
4	0,087	0,093	0,088	0,089	0,087	0,082	0,095	0,095	0,095	0,095	0,0906
5	0,099	0,102	0,106	0,089	0,084	0,081	0,085	0,077	0,077	0,070	0,0870
6	0,077	0,080	0,083	0,086	0,086	0,085	0,085	0,093	0,095	0,105	0,0875
7	0,070	0,070	0,068	0,070	0,075	0,067	0,067	0,077	0,070	0,074	0,0708
8	0,087	0,080	0,080	0,086	0,084	0,079	0,092	0,091	0,103	0,083	0,0865
9	0,084	0,083	0,081	0,081	0,084	0,089	0,089	0,101	0,100	0,100	0,0892
10	0,082	0,076	0,091	0,076	0,076	0,072	0,077	0,070	0,075	0,078	0,0773
11	0,075	0,069	0,077	0,077	0,073	0,080	0,077	0,082	0,082	0,076	0,0768
12	0,067	0,071	0,082	0,060	0,073	0,075	0,075	0,080	0,073	0,074	0,0730
13	0,082	0,070	0,077	0,073	0,082	0,078	0,089	0,082	0,090	0,093	0,0816
14	0,071	0,072	0,078	0,078	0,072	0,083	0,076	0,070	0,076	0,073	0,0749
15	0,084	0,088	0,089	0,083	0,092	0,086	0,094	0,096	0,098	0,084	0,0894
16	0,081	0,082	0,090	0,071	0,083	0,080	0,080	0,082	0,077	0,077	0,0803
17	0,091	0,096	0,088	0,106	0,081	0,101	0,100	0,110	0,106	0,102	0,0981
18	0,075	0,085	0,088	0,113	0,103	0,073	0,085	0,081	0,081	0,076	0,0860
19	0,095	0,114	0,080	0,075	0,069	0,086	0,075	0,077	0,082	0,088	0,0841
20	0,114	0,110	0,099	0,072	0,082	0,092	0,092	0,086	0,080	0,085	0,0912

 $\Sigma \bar{x}_i = 1,6932$

Tabelle 2

R_f Werte des Fe^{3+} Ions. Aufsteigende Entwicklung mit Temperaturgradienten $\frac{50-20}{20} = 1,5^\circ\text{C}/\text{cm}$.
 Eluent: n-Butanol mit HCl 4N gesättigt, Whatman-Papier Nr. 4. Start-Front-Distanz = 10 cm

Nr.	R_f - Werte										\bar{x}_i
1	0,197	0,191	0,197	0,188	0,189	0,170	0,180	0,180	0,190	0,210	0,189
2	0,205	0,198	0,186	0,186	0,179	0,193	0,206	0,196	0,208	0,215	0,197
3	0,206	0,196	0,213	0,222	0,218	0,197	0,198	0,210	0,218	0,240	0,212
4	0,230	0,214	0,214	0,196	0,212	0,200	0,183	0,174	0,180	0,189	0,199
5	0,150	0,145	0,151	0,145	0,150	0,161	0,158	0,161	0,160	0,156	0,154
6	0,186	0,182	0,182	0,182	0,172	0,179	0,173	0,171	0,186	0,176	0,179
7	0,189	0,178	0,160	0,166	0,177	0,165	0,188	0,180	0,180	0,186	0,177
8	0,192	0,196	0,188	0,185	0,198	0,180	0,195	0,182	0,198	0,198	0,191
9	0,188	0,179	0,187	0,187	0,192	0,194	0,191	0,186	0,192	0,192	0,189
10	0,205	0,192	0,185	0,170	0,169	0,190	0,194	0,205	0,205	0,203	0,192
11	0,190	0,197	0,197	0,185	0,201	0,194	0,188	0,183	0,188	0,198	0,192
12	0,202	0,200	0,200	0,195	0,185	0,180	0,176	0,180	0,190	0,191	0,190
13	0,190	0,200	0,191	0,180	0,170	0,181	0,210	0,185	0,191	0,210	0,191
14	0,234	0,224	0,216	0,216	0,220	0,226	0,230	0,230	0,245	0,242	0,228
15	0,237	0,233	0,240	0,237	0,230	0,215	0,215	0,218	0,244	0,232	0,230
16	0,158	0,161	0,153	0,153	0,150	0,160	0,148	0,151	0,156	0,149	0,154
17	0,187	0,187	0,180	0,172	0,172	0,170	0,169	0,173	0,173	0,178	0,176
18	0,205	0,186	0,178	0,176	0,165	0,178	0,175	0,175	0,180	0,182	0,180
19	0,237	0,233	0,218	0,228	0,221	0,221	0,230	0,227	0,224	0,214	0,225
20	0,224	0,210	0,215	0,218	0,208	0,210	0,205	0,205	0,224	0,220	0,214

 $\Sigma \bar{x}_i = 3,859$

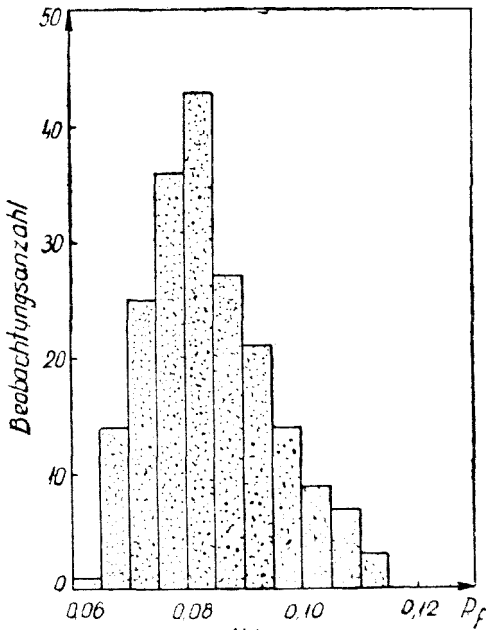


Abb. 1

Abb. 1. Histogramm der Beobachtungsanzahl nach den Daten aus Tabelle 1.

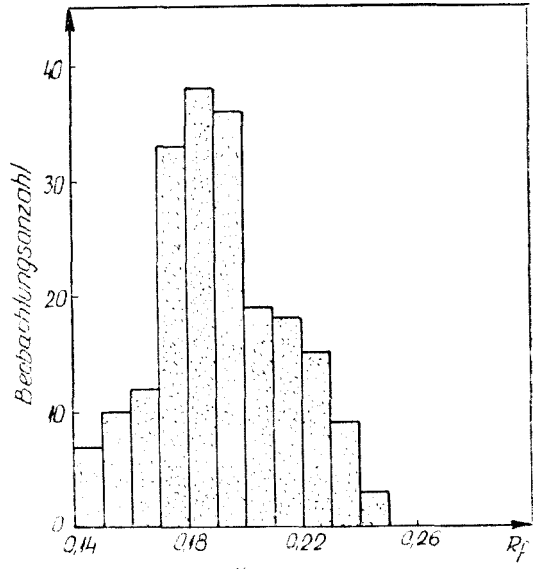


Abb. 2

Abb. 2. Histogramm der Beobachtungsanzahl nach den Daten aus Tabelle 2.

Demnach, wenn die grösste Differenz zwischen den kumulierten relativen Frequenzen und den entsprechenden Werten der theoretischen Verteilungsfunktion kleiner ist als der Wert $\frac{\lambda_q}{\sqrt{n}}$, schliesst man, dass die zufällige Veränderliche dem Gesetz der theoretischen Verteilung für ein Bedeutungsniveau q (in diesem Falle der Normalverteilung) folgt, im entgegengesetzten Fall existiert keine Grundlage diese Hypothese anzunehmen.

Im Folgenden zeigen wir, wie das Kriterium von Kolmogorov zur Überprüfung der Voraussetzung der Normalität im Falle der chromatographischen Messungen angewendet wird.

Es wurde vorausgesetzt, dass die Verteilung normal ist und deshalb kann für die Bestimmung der Verteilungsfunktion $F(x)$ die Laplacesche Funktion $\Phi(z)$ [3. S. 499] verwendet werden:

$$F(x_i) = 0,5 + \Phi(z_i) \tag{2}$$

wo $z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$ die normierte Abweichung und x_i die obere Grenze des Intervalls ist.

Den Mittelwert \bar{x} und die mittlere quadratische Abweichung σ für die R_f Werte (isotherm und im Temperaturgradienten) berechnet man mit Hilfe der Beziehungen (3) und (4), während der Rechengang in Tabelle 3 und 4 gegeben ist.

$$\bar{x} = \bar{R}_f = \frac{\sum x'_i n_i}{\sum n_i} a + c \tag{3}$$

$$\sigma = a \sqrt{\frac{\sum x_i'^2 n_i}{\sum n_i} - \left(\frac{\sum x'_i n_i}{\sum n_i}\right)^2} \tag{4}$$

Tabelle 3

Berechnungsart des \bar{R}_f und σ -Wertes im Falle der isothermen Entwicklung

Hälfte des Intervalls x_i	Anzahl der Bestimmungen n_i	$x_i - c$	$x'_i = \frac{x_i - c}{a}$	$n_i x'_i$	$x_i'^2 n_i$
0,0625	1	-0,020	-20	-20	400
0,0675	14	-0,015	15	-210	3150
0,0725	25	-0,010	-10	-250	2500
0,0775	36	-0,005	-5	-180	900
0,0825	43	0	0	0	0
0,0875	27	0,005	5	135	675
0,0925	21	0,010	10	210	2100
0,0975	14	0,015	15	210	3150
0,1025	9	0,020	20	180	3600
0,1075	7	0,025	25	175	4375
0,1125	3	0,030	30	90	2700

$$n = \sum n_i = 200$$

$$c = 0,0825$$

$$a = 0,001$$

$$\sum n_i x'_i = 340 \quad \sum x_i'^2 n_i = 23550$$

$$\bar{x} = \bar{R}_f = 0,084; \quad \sigma = 0,0108$$

Tabelle 4

Berechnungsart des R_f und σ -Wertes im Falle der Entwicklung mit Temperaturgradienten

Hälfte des Intervalls x_i	Anzahl der Bestimmungen n_i	$x_i - c$	$x'_i = \frac{x_i - c}{a}$	$n_i x'_i$	$x_i'^2 n_i$
0,145	7	0,050	-5	-35	175
0,155	10	-0,040	4	-40	160
0,165	12	-0,030	-3	-36	108
0,175	33	-0,020	2	-66	132
0,185	38	-0,10	-1	-38	38
0,195	36	0	0	0	0
0,205	19	0,010	1	19	19
0,215	18	0,020	2	36	72
0,225	15	0,030	3	45	135
0,235	9	0,040	4	36	144
0,245	3	0,050	5	15	75

$$n = \sum n_i = 200$$

$$c = 0,195$$

$$a = 0,010$$

$$\sum n_i x'_i = -64 \quad \sum x_i'^2 n_i = 1068$$

$$\bar{x} = \bar{R}_f = 0,192; \quad \sigma = 0,0246$$

c ist der Mittelwert der Extremwerte der Intervallenhälften und a ein Umwandlungsfaktor, um die Rechengänge zu vereinfachen.

Es werden ebenfalls die relativen Frequenzen f_i und die kumulierten relativen Frequenzen $\left[F_n(x_i) = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i}{n} \right]$ berechnet. Die Rechengänge sind in beiden Fällen in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben, während in den Abbil-

Tabelle 5

Berechnungsart des Wertes der Differenz $|F_n(x_i) - F(x_i)|$ für den Fall der isothermen Entwicklung

Die Grenzen des R_{f1} Intervalls	Anzahl der Bestimmungen n_i	$f_r = \frac{n_i}{n}$	$F_n(x_i)$	$x_i - \bar{x}$	$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$	$F(x_i) = 0,5 + \Phi(z_i)$	$d_n = F_n(x_i) - F(x_i) $
0,060-0,065	1	0,005	0,005	-0,019	-1,76	0,0392	0,0342
0,065-0,070	14	0,075	0,075	-0,014	-1,30	0,0968	0,0218
0,070-0,075	25	0,125	0,200	-0,009	-0,83	0,2033	0,0033
0,075-0,080	36	0,180	0,380	-0,004	-0,37	0,3557	0,0243
0,080-0,085	43	0,215	0,595	0,001	0,09	0,5359	0,0591
0,085-0,090	27	0,135	0,730	0,006	0,56	0,7123	0,0177
0,090-0,095	21	0,105	0,835	0,011	1,02	0,8461	0,0111
0,095-0,100	14	0,070	0,905	0,016	1,48	0,9306	0,0256
0,100-0,105	9	0,045	0,950	0,021	1,94	0,9738	0,0238
0,105-0,110	7	0,035	0,985	0,026	2,41	0,9920	0,0070
0,110-0,115	3	0,015	1,000	0,036	3,33	0,9996	0,0004

$$n = \sum n_i = 200 \quad \sum f_r = 1$$

Tabelle 6

Berechnungsart des Wertes der Differenz $|F_n(x_i) - F(x_i)|$ für den Fall der Entwicklung mit Temperaturgradient

Die Grenzen des R_f Intervalls	n_i	$f_r = \frac{n_i}{n}$	$F_n(x_i)$	$x_i - \bar{x}$	$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$	$F(x_i) = 0,5 + \Phi(z_i)$	$d_n = F_n(x_i) - F(x_i) $
0,140-0,150	7	0,035	0,035	-0,042	-1,71	0,0436	0,0086
0,150-0,160	10	0,050	0,085	0,032	-1,30	0,0968	0,0118
0,160-0,170	12	0,060	0,145	0,022	-0,89	0,1867	0,0417
0,170-0,180	33	0,165	0,310	-0,012	-0,49	0,3121	0,0021
0,180-0,190	38	0,190	0,500	-0,002	-0,08	0,4681	0,0319
0,190-0,200	36	0,180	0,680	0,008	0,33	0,6293	0,0507
0,200-0,210	19	0,095	0,775	0,018	0,73	0,7673	0,0077
0,210-0,220	18	0,090	0,865	0,028	1,14	0,8729	0,0079
0,220-0,230	15	0,075	0,940	0,038	1,55	0,9394	0,0006
0,230-0,240	9	0,045	0,985	0,048	1,95	0,9744	0,0106
0,240-0,250	3	0,015	1,000	0,058	2,36	0,9981	0,0019

$$n = \sum n_i = 200 \quad \sum f_r = 1$$

dungen 3,4,5 und 6 die relativen Frequenzen und die kumulierten relativen Frequenzen für beide Fälle graphisch dargestellt sind. Aus der Untersuchung der Tabelle 5 folgt, dass die grösste Differenz im absoluten Wert $d_n = 0,0591$ und aus Tabelle 6, $d_n = 0,0507$ ist. Für $q = 0,05$, $K(\lambda) = 1 - q = 0,975$ und aus der Tabelle der Kolmogorovschen Funktion [3, S. 539] findet man $\lambda_q = 1,36$, also $\lambda_q/\sqrt{n} = 0,0962$.

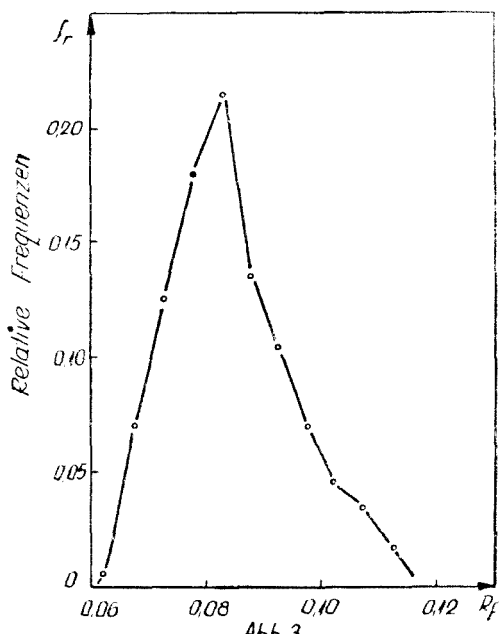


Abb. 3

Abb. 3. Kurve der relativen Frequenzen nach den Daten aus Tabelle 1.

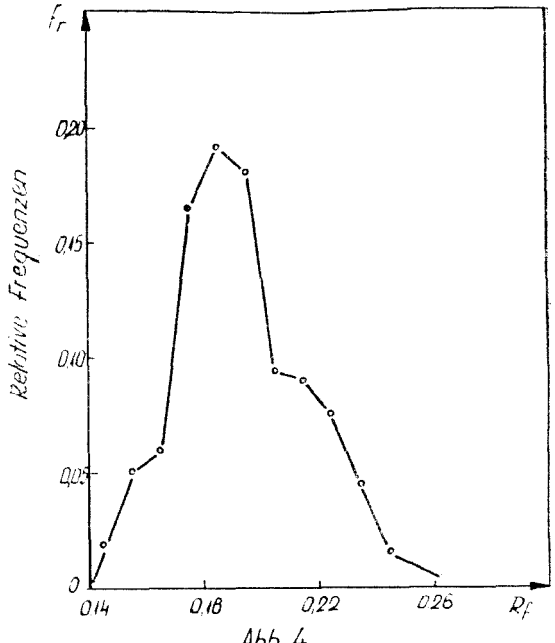


Abb. 4

Abb. 4. Kurve der relativen Frequenzen nach den Daten aus Tabelle 2.

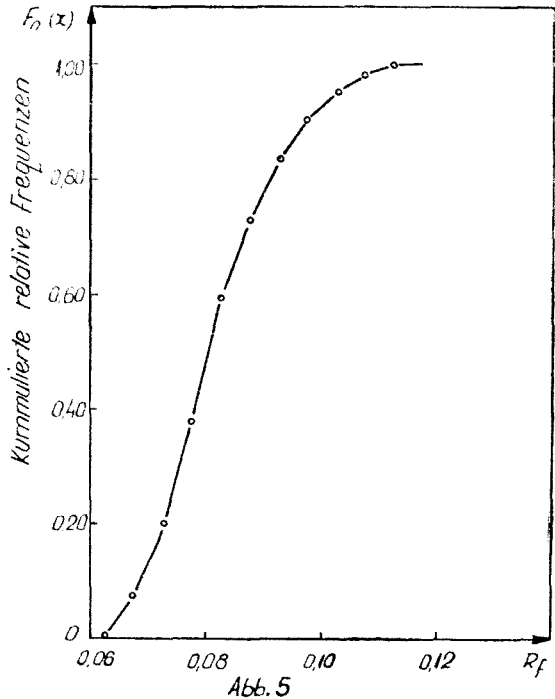


Abb. 5

Abb. 5. Kurve der kumulierten relativen Frequenzen nach den Daten aus Tabelle 1.

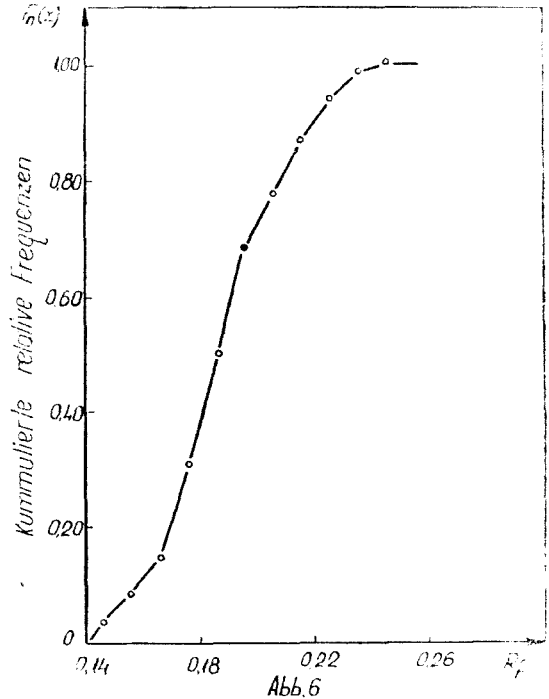


Abb. 6

Abb. 6. Kurve der kumulierten relativen Frequenzen nach den Daten aus Tabelle 2.

Da die Werte für d_n sowohl im Falle der isothermen Chromatographie als auch im Falle der Chromatographie mit einem Temperaturgradienten kleiner sind als der Wert des Verhältnisses $\lambda_q/\sqrt{n} = 0,0962$, schliesst man, dass die R_f -Werte dem Normalverteilungsgesetz in beiden Fällen folgen.

2. *Das χ^2 -Kriterium.* Die n Werte der zufälligen Veränderlichen R_f (siehe Tabelle 1 und 2) gruppieren sich in zwei Gruppen (siehe Tabelle 5 und 6) und $n_1, n_2, n_3 \dots n_k$ stellen die Anzahl der diesen Gruppen entsprechenden Beobachtungen dar. Man bezeichnet mit $p_1, p_2 \dots p_k$ die Wahrscheinlichkeiten, dass jeder der beobachteten Werte der betreffenden Gruppe angehört.

Zuerst wird die Grösse χ^2 mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$\chi^2 = \frac{(n_1 - np_1)^2}{np_1} + \frac{(n_2 - np_2)^2}{np_2} + \dots + \frac{(n_k - np_k)^2}{np_k} = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} \quad (5)$$

mit $f = k - 1$ Freiheitsgraden wenn alle Parameter dieser Grösse bekannt sind, und mit $f = k - (l + 1)$ Freiheitsgraden, wenn die Parameter der theoretischen Verteilungsfunktion auf Grund der erhaltenen Daten abgeschätzt werden, wo $l = 2$ die Anzahl der abgeschätzten Parameter ist.

Wenn der Wert von χ^2 kleiner ist als der Tabellenwert von χ^2_q einem Bedeutungsniveau $q \leq 0,05$ entsprechend, dann kann gefolgert werden, dass die empirische Verteilung dem Normalverteilungsgesetz folgt (in unserem Fall). Wenn χ^2 grösser ist als der Tabellenwert χ^2_q , liegt kein Grund vor zu schliessen, dass das empirische Verteilungsgesetz dem Normalverteilungsgesetz folgt.

So wie aus der Beziehung (5) ersichtlich ist, müssen wir, um den Wert von χ^2 zu kennen, die Wahrscheinlichkeiten

$$p_i = F(x_i) - F(x_{i-1})$$

berechnen.

Im Falle der Voraussetzung, dass die empirische Verteilung dem Normalgesetz folgt, hat die Verteilungsfunktion den Ausdruck:

$$F_i(x) = 0,5 + \Phi(z_i)$$

wo $\Phi(z_i)$ die Laplacesche Funktion und $z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$ die normierte Abweichung ist.

Um bei den Berechnungen nicht zu fehlen, muss man beachten, dass der untere Grenzwert des ersten Intervalls $-\infty$ angenommen wird, also $\Phi(-\infty) = -\Phi(\infty) = -0,5$ und beim letzten Intervall ist die obere Grenze $+\infty$, $\Phi(\infty) = 0,5$.

Die Rechenvorgänge sind für die isotherme Chromatographie in Tabelle 7 und für die Chromatographie mit einem Temperaturgradienten in Tabelle 8 gegeben.

Da diesem Rechenverfahren gemäss die Wertezahl in einem Intervall wenigstens 5 sein muss und da sich im 11. Intervall der Tabellen 5 und 6 nur 3 befinden, werden in beiden Tabellen 7 und 8 alle Werte aus dem 10 in das 11 gerückt. Gleichfalls ist der einzige Wert des ersten Intervalls aus der Tabelle 5 in der Tabelle 7 in das zweite Intervall gerückt. Analysiert man die Tabelle 7, so stellt man fest,

Berechnungsart des χ^2 -Wertes im Falle der isothermen Entwicklung

Grenzen der Intervalle	n_i	$x_i - \bar{x}$	$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$	$\Phi(z_i)$	$p_i = \Phi(z_i) - \Phi(z_{i-1})$	np_i	$n_i - np_i$	$(n_i - np_i)^2$	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
0,060 - 0,065	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,065 - 0,070	15	-0,014	-1,30	-0,4032	0,0968	19,36	-4,36	19,00	0,98
0,070 - 0,075	25	-0,009	-0,83	-0,2976	0,1065	21,30	-3,70	13,69	0,64
0,075 - 0,080	36	-0,004	-0,37	-0,1443	0,1524	30,48	-5,52	30,47	0,99
0,080 - 0,085	43	0,001	0,09	0,0359	0,1802	36,04	-6,96	48,44	1,34
0,085 - 0,090	27	0,006	0,56	0,2123	0,1764	35,38	-8,38	96,89	2,73
0,090 - 0,095	21	0,011	1,02	0,3461	0,1338	26,76	-5,76	33,18	1,23
0,095 - 0,100	14	0,016	1,48	0,4306	0,0845	16,90	-2,90	8,41	0,49
0,100 - 0,105	9	0,021	1,94	0,4738	0,0432	8,64	0,36	0,13	0,01
0,105 - 0,110	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,110 - 0,115	10	0,031	$+\infty$	0,5000	0,0262	5,24	4,76	22,66	4,32
$n = \Sigma n_i = 200$					$\Sigma p_i = 1,0000$		$\chi^2 = 12,73$		

Berechnungsart des χ^2 -Wertes im Falle der isothermen Entwicklung

Grenzen der Intervalle	n_i	$x_i - \bar{x}$	$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}$	$\Phi(z_i)$	$p_i = \Phi(z_i) - \Phi(z_{i-1})$	np_i	$n_i - np_i$	$(x_i - np_i)^2$	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
0,140 - 0,150	7	-0,042	-1,71	-0,4564	0,0436	9,72	-2,72	7,3984	0,7611
0,150 - 0,160	10	-0,032	-0,30	-0,4032	0,0532	10,64	-0,64	0,4096	0,0373
0,160 - 0,170	12	0,022	-0,89	-0,3133	0,0899	17,98	-5,98	35,7604	1,9888
0,170 - 0,180	33	-0,012	-0,49	-0,1879	0,1254	25,08	-7,92	62,7264	2,5010
0,180 - 0,190	38	-0,002	-0,08	-0,0339	0,1560	31,20	-6,80	46,2400	1,4820
0,190 - 0,200	36	0,008	0,33	0,1293	0,1612	32,24	-3,76	14,1376	0,4385
0,200 - 0,210	19	0,018	0,73	0,2673	0,1380	27,60	-8,60	73,9600	2,6797
0,210 - 0,220	18	0,028	1,14	0,3729	0,1056	21,12	-3,12	9,7344	0,4609
0,220 - 0,230	15	0,038	1,55	0,4394	0,0665	13,30	-1,70	2,8900	0,2173
0,230 - 0,240	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,230 - 0,250	12	0,058	$+\infty$	0,500	0,0606	12,12	0,12	0,0144	0,0011
$n = \Sigma n_i = 200$					$\Sigma p_i = 1,0000$		$\chi^2 = 10,57$		

dass $\chi^2 = 12,73$ kleiner ist als $\bar{\chi}_{q,f}^2$ aus der Tabelle [7], das für ein Bedeutungs-niveau $q = 0,025$ und für $f = k - (l + 1) = 9 - 3 = 6$ Freiheitsgrade den Wert $\chi_{0,975;6}^2 = 14,4$ hat.

Aus den Daten der Tabelle 8 folgt ebenfalls, dass $\chi^2 = 10,5$, also kleiner ist als der Tabellenwert $\chi_{0,975;7}^2 = 14,1$

Also folgt, dass die R_f -Werte dem Normalverteilungsgesetz folgen, sowohl im Falle der isothermen Chromatographie als auch in der Chromatographie mit einem Temperaturgradienten.

3. *Überprüfung der Hypothese der Normalität nach der grossen Anzahl kleiner Selektionen.* In der chemischen Analyse ist es sehr wichtig, die Möglichkeit zu haben, die Hypothese der Normalität nach den Ergebnissen einer gewöhnlichen Analyse zu überprüfen, ohne mehrere Analysen derselben Probe parallel ausführen zu müssen.

Setzen wir voraus, wir hätten r Selektionen derselben Grösse n , die wir zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten, in unserem Falle $r = 20$ und $n = 10$ Bestimmungen. Dies bedeutet, dass die Parameter M und σ der Verteilung nicht in allen Selektionen konstante Werte haben, also die Mittelwerte \bar{x}_i und die mittleren quadratischen Abweichungen s_i nicht Abschätzungen desselben Mittelwertes M , bzw. derselben mittleren quadratischen Abweichungen σ sind.

Im vorliegenden Fall, obwohl alle Selektionen zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten wurden, wurde in allen Fällen unter denselben Bedingungen und mit derselben Präzision gearbeitet, so dass die Mittelwerte \bar{x}_i und die mittleren quadratischen Abweichungen s_i Abschätzungen desselben Mittelwertes M , bzw. derselben mittleren quadratischen Abweichung σ sind.

In Tabelle 9 und 10 können die Berechnungen verfolgt werden, die zur Bestimmung der Dispersionen der Proben s_i^2 und der mittleren quadratischen Abweichungen der Proben s_i angewendet wurden.

Verwendet man Cochran's Kriterium [4,5] der Ausschliessung der Dispersion, die von den übrigen $k-1$ Dispersionen bedeutend abweicht, so stellt man fest, dass nur die der Selektionszahl 4 entsprechende Dispersion ausgeschlossen wird, da der Wert $0,1433 = g_{q,f,k}$ für $q = 0,05$, $f = n - 1 = 9$ und $k = 19$ kleiner ist als

der Wert $0,1668 = s_4^2 / \sum_{i=1}^{20} s_i^2 = g_{berechnet}$. Die übrigen Dispersionen sind Abschätzungen derselben allgemeinen Dispersion für $q = 0,05$. Hier bedeutet:

$f = n - 1$ die Anzahl der Freiheitsgrade, n - Anzahl der Bestimmungen aus einer Reihe und k - Anzahl der übriggebliebenen Dispersionen.

Dieses Verfahren erlaubt die Überprüfung der Normalität der Verteilung ohne jegliche Hypothese betreffend den Mittelwert M und die mittlere quadratische Abweichung σ .

Untersuchen wir nun die Veränderliche

$$v = \frac{x_{ir} - \bar{x}_i}{s_i} \quad (6)$$

deren Verteilung $f(v)$ nur von der Grösse der Probe abhängt.

Tabelle 9

Berechnungsart des s_i -Wertes im Falle der isothermen Entwicklung

Probe	$\sum_v x_{iv}^2$	$\sum_v x_{iv}$	$(\sum_v x_{iv})^2$	$\frac{(\sum_v x_{iv})^2}{n}$	$\frac{\sum_v x_{iv}^2}{v} - \frac{(\sum_v x_{iv})^2}{n}$	s_i^2	s_i
1	0,072328	0,846	0,715716	0,0715716	0,000756	0,000084	0,009066
2	0,098524	0,989	0,978121	0,0978121	0,000712	0,000079	0,008888
3	0,073188	0,854	0,729316	0,0729316	0,000256	0,000028	0,005292
4	0,082276	0,906	0,820836	0,0820826	0,000192	0,000021	0,004583
5	0,076962	0,870	0,756900	0,0756900	0,001272	0,000141	0,011874
6	0,077159	0,875	0,765625	0,0765625	0,000596	0,000066	0,008124
7	0,051033	0,708	0,501264	0,0501264	0,000807	0,000101	0,010049
8	0,075305	0,865	0,748225	0,0748225	0,000482	0,000053	0,007280
9	0,080166	0,892	0,792100	0,0792100	0,000956	0,000011	0,003317
10	0,060055	0,773	0,597529	0,0597529	0,000302	0,000033	0,005745
11	0,059126	0,768	0,589824	0,0589824	0,000144	0,000016	0,004000
12	0,053638	0,730	0,523900	0,0532900	0,000348	0,000039	0,006245
13	0,067084	0,816	0,665856	0,0665856	0,000498	0,000055	0,007416
14	0,056247	0,749	0,561001	0,0561001	0,000147	0,000016	0,004000
15	0,080177	0,894	0,799236	0,0799236	0,000253	0,000028	0,005292
16	0,064697	0,803	0,644809	0,0644809	0,000216	0,000024	0,004899
17	0,096979	0,981	0,962361	0,0962361	0,000743	0,000082	0,009055
18	0,075424	0,860	0,739600	0,0756900	0,001464	0,000163	0,012767
19	0,072225	0,841	0,707281	0,0707281	0,001497	0,000166	0,012884
20	0,084754	0,912	0,831744	0,0831744	0,001580	0,000176	0,013267

$\sum s_i^2 = 0,001382$

Tabelle 10

Berechnungsart des s_i -Wertes im Falle der Entwicklung mit Temperaturgradienten

Probe	$\sum_v x_{iv}^2$	$\sum_v x_{iv}$	$\sum_v x_{iv}^2$	$\frac{(\sum_v x_{iv})^2}{n}$	$\frac{\sum_v x_{iv}^2}{v} - \frac{(\sum_v x_{iv})^2}{n}$	s_i^2	s_i
1	0,359064	1,892	3,579664	0,357966	0,001098	0,000122	0,011045
2	0,390052	1,972	3,888784	0,388878	0,001174	0,000130	0,011402
3	0,450266	2,118	4,489924	0,448592	0,001674	0,000186	0,013638
4	0,399738	1,992	3,968064	0,396806	0,002932	0,000325*	
5	0,236593	1,537	2,362369	0,236237	0,000356	0,000039	0,006245
6	0,320335	1,789	3,200521	0,320052	0,000283	0,000031	0,005568
7	0,313855	1,769	3,129361	0,312936	0,000919	0,000102	0,010100
8	0,366010	1,912	3,655744	0,365574	0,000436	0,000048	0,006928
9	0,356628	1,888	3,564544	0,356454	0,000174	0,000019	0,004359
10	0,370830	1,922	3,694084	0,369408	0,001422	0,000158	0,012570
11	0,368960	1,920	3,686400	0,368640	0,000320	0,000035	0,005916
12	0,362632	1,902	3,617604	0,361760	0,000872	0,000097	0,009849
13	0,365548	1,908	3,640464	0,364046	0,001502	0,000167	0,012923
14	0,522109	2,283	5,212089	0,521209	0,000900	0,000109	0,010000
15	0,530461	2,301	5,294601	0,529460	0,001001	0,000111	0,010536
16	0,237689	1,541	2,374681	0,237468	0,000221	0,000026	0,005099
17	0,310509	1,761	3,101121	0,310112	0,000397	0,000044	0,006633
18	0,324954	1,800	3,240000	0,324000	0,000954	0,000106	0,010296
19	0,508049	2,253	5,076009	0,507601	0,000448	0,000049	0,007000
20	0,458015	2,139	4,575321	0,457532	0,000483	0,000053	0,007280

$\sum s_i^2 = 0,001948$

* entfernter Wert

Tabelle 11

Berechnungsart der Veränderlichen τ und der Ordnungszahl j für die isotherme Entwicklung

Selektion	x_{i5}	\bar{x}_i	$x_5 - x_i$	$\bar{s} = \frac{x_5 - \bar{x}_i}{s_i}$	$\bar{s} \sqrt{n-2}$	\bar{s}^2	$\sqrt{n-1-\bar{s}^2}$	$\tau = \frac{\bar{s} \sqrt{n-2}}{\sqrt{n-1-\bar{s}^2}}$	Ordnungszahl j
1	0,100	0,0846	0,0154	1,6986	4,805	2,887	2,473	1,943	20
2	0,099	0,0989	0,0001	0,0113	0,032	0,0001	2,999	0,011	14
3	0,081	0,0854	-0,0044	-0,8314	-2,352	0,6912	2,882	-0,816	4
4	0,087	0,0906	-0,0036	-0,7855	-2,222	0,617	2,895	-0,767	5
5	0,084	0,0870	-0,0030	-0,2527	-0,715	0,064	2,989	-0,239	9
6	0,086	0,0875	-0,0015	-0,1846	-0,522	0,034	2,994	-0,017	12
7	0,075	0,0708	0,0042	0,4180	1,182	0,175	2,970	0,398	16
8	0,084	0,0865	-0,0025	-0,3435	-0,972	0,182	2,980	-0,326	8
9	0,084	0,0892	-0,0052	-0,1567	0,443	0,025	2,995	-0,147	11
10	0,076	0,0773	-0,0013	-0,2263	-0,640	0,051	2,991	-0,214	10
11	0,073	0,0768	-0,0038	-0,9500	-2,687	0,903	2,845	-0,948	3
12	0,073	0,0730	0,0000	0,0000	0,000	0,000	3,000	0,000	13
13	0,882	0,0816	0,0004	0,0539	0,152	0,003	2,999	0,051	15
14	0,072	0,0749	-0,0029	-0,7250	-2,051	0,526	2,911	-0,705	6
15	0,092	0,0894	0,0036	0,6802	1,924	0,463	2,921	0,659	18
16	0,083	0,0803	0,0027	0,5511	1,559	0,403	2,947	0,529	17
17	0,081	0,0981	-0,0171	-1,8884	-5,341	3,566	2,331	-2,291	1
18	0,103	0,0860	0,0143	1,1201	3,168	1,255	2,783	1,138	19
19	0,069	0,0841	-0,0151	-1,1720	-3,315	1,374	2,753	-1,200	2
20	0,082	0,0912	-0,0092	-0,6934	-1,691	0,481	2,919	-0,672	7

Tabelle 12

Berechnungsart der Veränderlichen τ und der Ordnungszahl j für die Entwicklung mit Temperaturgradienten

Selektion	x_{i6}	\bar{x}_i	$x_6 - \bar{x}_i$	$\bar{s} = \frac{x_6 - \bar{x}_i}{s_i}$	$\bar{s} \sqrt{n-2}$	\bar{s}^2	$\sqrt{n-1-\bar{s}^2}$	$\tau = \frac{\bar{s} \sqrt{n-2}}{\sqrt{n-1-\bar{s}^2}}$	Ordnungszahl j
1	0,189	0,1892	-0,0002	-0,0181	-0,051	0,0003	3,000	-0,017	13
2	0,179	0,1972	-0,0182	-0,5962	-4,515	2,548	2,540	-1,777	2
3	0,218	0,2118	0,0062	0,4546	1,286	0,207	0,963	0,434	16
5	0,150	0,1537	-0,0037	-0,5925	-1,676	0,351	2,940	-0,570	11
6	0,172	0,1789	-0,0069	-1,2392	-3,505	1,536	2,732	-1,282	5
7	0,177	0,1769	0,0001	0,0099	0,028	0,000	3,000	0,009	15
8	0,198	0,1912	0,0068	0,9815	2,776	0,963	2,834	0,979	18
9	0,192	0,1888	0,0032	0,7341	2,076	0,539	2,908	0,713	17
10	0,169	0,1922	-0,0232	-1,8456	-5,220	3,506	2,343	-2,227	1
11	0,201	0,1920	0,0090	1,2120	3,428	1,469	2,744	1,249	19
12	0,185	0,1902	-0,0052	-0,5279	-1,493	0,279	2,954	-0,508	12
13	0,170	0,1908	-0,0208	-1,6095	-4,553	2,430	2,563	-1,776	3
14	0,220	0,2283	-0,0083	-0,8300	-2,348	0,689	2,883	-0,814	6
15	0,230	0,2301	-0,0001	-0,0095	-0,027	0,000	3,000	-0,009	14
16	0,150	0,1541	-0,0041	-0,8040	-2,274	0,646	2,890	-0,786	8
17	0,172	0,1761	-0,0041	-0,6181	-1,748	0,382	2,934	-0,595	9
18	0,165	0,1800	-0,0150	-1,4568	-4,120	2,120	2,807	-1,467	4
19	0,221	0,2253	-0,0043	-0,6142	-1,737	0,377	2,936	-0,591	10
20	0,208	0,2139	-0,0059	-0,8104	-2,292	0,657	2,888	-0,793	7

Falls die untersuchte Veränderliche das Normalverteilungsgesetz befolgt, so folgt die Grösse

$$\tau_i = \frac{\tau_i \sqrt{n-2}}{\sqrt{n-1-z^2}} \quad (7)$$

dem Studentischen Verteilungsgesetz mit $n-2$ Freiheitsgraden. Die Berechnung dieser Veränderlichen ist in Tabelle 11 für die isotherme Chromatographie und in Tabelle 12 für die Chromatographie mit einem Temperaturgradienten wiedergegeben. Es werden auch der Veränderlichen τ_i Ordnungszahlen in der Reihenfolge ihrer steigenden Werte (letzte Spalte aus Tabelle 11 und 12) gegeben.

Für die Bestimmung des Wertes der theoretischen Verteilungsfunktion F_j ; verwendet man die Student-Verteilung, in der t mit τ_i ersetzt wird; ihre Werte werden der Tabelle [5, S. 516] entnommen. Die Werte der empirischen Verteilungsfunktion werden mit Hilfe folgender Beziehung berechnet:

$$F_j = \frac{j - 0,5}{k} \quad (8)$$

wo k die Anzahl der Selektionen und j die Ordnungszahl darstellt. Der Rechengang ist in Tabelle 13 für die isotherme Chromatographie und in Tabelle 14 für die Chromatographie mit einem Temperaturgradienten gezeigt.

Die Überprüfung der Normalität wird mit Hilfe des Kriteriums von Kolmogorov durchgeführt. Aus der letzten Spalte der Tabelle 13 ist ersichtlich, dass die grösste

Tabelle 13

Berechnungsart des Wertes der Differenz $|\bar{F}_j - F_j|$ für die isotherme Entwicklung

Ordnungszahl j	τ_j	$\bar{F}_j = \frac{j - \frac{1}{2}}{k}$	F_j	$ \bar{F}_j - F_j $
1	-2,291	0,025	0,028	0,003
2	-1,200	0,075	0,135	0,060
3	-0,948	0,125	0,187	0,062
4	-0,815	0,175	0,221	0,046
5	-0,767	0,225	0,234	0,009
6	-0,705	0,275	0,252	0,023
7	-0,672	0,325	0,269	0,056
8	-0,326	0,375	0,377	0,002
9	-0,239	0,425	0,409	0,016
10	-0,214	0,475	0,419	0,056
11	-0,147	0,525	0,444	0,081
12	-0,017	0,575	0,494	0,081
13	0,000	0,625	0,500	0,125
14	0,011	0,675	0,504	0,171
15	0,051	0,725	0,519	0,206
16	0,398	0,775	0,649	0,126
17	0,529	0,825	0,693	0,132
18	0,659	0,875	0,734	0,141
19	0,138	0,925	0,855	0,072
20	1,943	0,975	0,952	0,023

Tabelle 14

Berechnungsart des Wertes der Differenz $|\bar{F}_j - F_j|$ für die Entwicklung mit Temperaturgradienten

Ordnungs- zahl j	τ_j	$\bar{F}_j = \frac{j - \frac{1}{2}}{k}$	F_j	$ \bar{F}_j - F_j $
1	-2,227	0,026	0,031	0,005
2	-1,777	0,079	0,059	0,020
3	-1,776	0,132	0,059	0,073
4	-1,467	0,184	0,093	0,091
5	-1,282	0,237	0,118	0,119
6	-0,814	0,289	0,221	0,068
7	-0,793	0,342	0,227	0,115
8	-0,786	0,395	0,229	0,166
9	-0,595	0,447	0,286	0,159
10	-0,591	0,500	0,287	0,213
11	-0,570	0,553	0,294	0,259
12	-0,508	0,605	0,313	0,292
13	-0,017	0,658	0,494	0,164
14	-0,009	0,710	0,497	0,213
15	0,009	0,763	0,503	0,260
16	0,434	0,815	0,662	0,153
17	0,713	0,868	0,751	0,117
18	0,979	0,921	0,820	0,101
19	1,249	0,974	0,876	0,098

Differenz $|\bar{F}_j - F_j| = 0,206$ kleiner ist als der dem Verhältnis $\lambda_q/\sqrt{k} = 0,351$ entsprechende Tabellenwert für $q = 0,05$, $k = 20$ und aus der letzten Spalte der Tabelle 14, dass der Höchstwert für $|F_j - F_j| = 0,292$ ebenfalls kleiner ist als der dem Verhältnis $\lambda_q/\sqrt{k} = 0,312$ entsprechende Tabellenwert für $q = 0,05$ und $k = 19$. Die Werte für λ_q wurden der Tabelle 6 entnommen.

Man zieht also die Schlussfolgerung, dass sowohl in der isothermen Chromatographie, als auch in der Chromatographie mit Temperaturgradienten die Normalverteilung der R_f -Werte bestätigt wird.

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

L I T E R A T U R

1. C. I. Itereanu und S. Goacan, Bull. Soc. Chim. France, (1968) (sub tipar).
2. O. Onicescu und G. h. Mihoc, *Lectii de statistica matematica*, Ed. tehnica, Bucuresti, 1958, S. 675.
3. I. V. Dunin-Barkovskii und I. V. Smirnov, *Teorija verojatnostej i matematičeskaja statistika v tehnike* (ob. čast). Gos. Izd. tehniko-teoretičeskoj literatury, Moskva, 1955.
4. N. Rancu und L. Tövissi, *Statistica matematica cu aplicații in producție*, Ed. Acad. R.P.R., 1963 S. 189.
5. I. V. Dunin-Barkovskii und I. V. Smirnov, *Teorija verojatnostej i matematičeskaja statistika v tehnike* (ob. čast). Gos. Izd. tehniko-teoretičeskoj literatury, Moskva, 1955, S. 328.

TERMOCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE (XII)

Verificarea normalității distribuției în cazul măsurătorilor cromatografice izoterm și în gradient de temperatură

(R e z u m a t)

Aplicînd criteriile Kolmogorov, χ^2 și criteriul de verificare a normalității după numărul mare de selecții mici, pentru verificarea normalității distribuției datelor experimentale, s-a constatat că atât în cazul cromatografiei izoterme cît și în cazul cromatografiei cu gradient de temperatură valorile R_f pentru o anumită specie chimică se supun legii de distribuție Gauss.

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ (XII)

Проверка нормальности распределения в случае изотермной хроматографии и в случае хроматографии с температурным градиентом

(Р е з ю м е)

Применяя критерии Колмогорова, χ^2 и критерий проверки нормальности по большому количеству малых отборов, для проверки нормальности распределения экспериментальных данных, авторы отметили, что как в случае изотермической хроматографии, так и в случае хроматографии с градиентом температуры, значения R_f для определенного химического вида подчиняются закону распределения Гаусса.

ERRATA

Page	Ligne	Au lieu de:	Lisez:
87	5 d'en haut	doné	dû
	18 " "	enonsidérant	En considérant
	5 d'en bas	[Al ³]	[Al ³⁺]
	1 " "	[Md ¹⁻]	[Md ²⁻]

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