

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1969

C L U J

REDACTOR ȘEF : Prof. ȘT. PASCU, membru corespondent al Academiei

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI : Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. GH. MARCU, conf. A. NEGUCIOIU

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE : Prof. I. CĂDARIU, prof. GH. MARCU, conf. L. ONICIU (redactor responsabil), prof. C. GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei, cletor E. VARGHA (secretar de redacție).

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

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

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — SOMMAIRE — INHALT — CONTENTS

- Acad. R. RIPAN, FR. MĂNOK, Studiul arseno(V)-molibdaților în soluție (I). Studiul conductometric • Исследование арсено(V)-молибдатов в растворе (I). Кондуктометрическое исследование • Étude des arséno(V)-molybdates en solution (I). Étude conductométrique 3
- C. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, Combinaisons complexes aux dérivés diphenyliques (XXII). Combinaisons complexes de métaux de transition bivalents avec des bases Schiff du p,p'-diaminodiphénylméthane et des hydroxyaldérides aromatiques • Combinații complexe cu derivați difenilici (XXII). Combinații complexe ale metalelor de tranziție bivalente cu baze Schiff de la p,p'-diaminodifenilmetan și hidroxialdehide aromatice • Комплексные соединения с дифенильными производными (XXII). Комплексные соединения двухвалентных переходных металлов с основаниями Шифф p,p'-диаминодифенилметана и ароматических гидроксильдегидов 11
- GH. MARCU, V. SĂCELEAN, Dozări indirecte prin metoda retrodifuziei radiațiilor β^- (II). Dozarea K^+ și NH_4^+ cu ajutorul $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ • Косвенные определения методом обратной диффузии β^- -излучений (II). Определение K^+ и NH_4^+ с помощью $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ • Indirect Dosages by Method of Retrodiffusion of β^- Radiations (II). Dosage of K^+ and NH_4^+ with $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ 19
- MEONESCU, C. MAKKAY, Formarea și comportarea oxazolidonelor (VII). Reacții fotochimice ale unor oxazolidone-(4) 2,5-disubstituite • Образование и поведение оксазолидонов (VII). Фотохимические реакции некоторых 2,5-двухзамещенных оксазолидонов-(4) • Formation et comportement des oxazolidones (VII). Réactions photochimiques de certains oxazolidones-(4) 2,5-disubstitués 23
- C. LITEANU, S. GOCAN, Unele considerații privind criteriile de eliminare a valorilor dubioase dintr-un șir de determinări • К вопросу критериев устранения сомнительных значений из ряда определений • Considérations relatives aux critères d'élimination des valeurs douteuses d'une série de déterminations 29
- GH. MARCU, L. GHIZDAVU, Studiul separării uraniului de unele elemente însoțitoare prin cromatografie pe hirtie impregnată cu silicowolfram de amoniu • Исследование отделения урана от некоторых сопровождающих элементов путем хроматографии на бумаге, пропитанной кремневольфрамовокислым аммонием • Study of Separation of Uranium from some Accompanying Elements by Chromatography on Paper Impregnated with Ammonium Silicotungstate 39
- V. FĂRCĂȘAN, I. BALÁZS, Tiazoloacridine (I). Studii privind prepararea tiazoloacridonelor • Тиазоллакридины (I). Исследование получения тиазоллакридонов • Thiazoloacridines (I). Études relatives à la préparation des thiazoloacridones 43
- I. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, Z. FINTA, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XIII). New Derivatives of the Dibromo-bis-Dimethylglyoximato-Cobaltous (III)-Acid and the Solvolysis of the Ion $[Co(DH)_2Br_2]^-$ in Water-Dimethylformamide Mixtures • Кинетика și mecanismul reacțiilor de substituție a complexelor (XIII). Noi derivați ai acidului dibromo-bis-dimetilглиоксимато-кобальт (III) și solvoliza ionului $[Co(DH)_2Br_2]^-$ în amestecuri de apă și dimetilформамидă • Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XIII). Новые производные дибромо-бис-диметилглиоксиматокобальтовой кислоты (III) и сольволиз иона $[Co(DH)_2Br_2]^-$ в смесях воды и диметилформамида 51

- O. HOROWITZ, I. ZSAKÓ, MO-Study of Hammett's Reaction Constant for the Acid Dissociation of Some N-Substituted Benzoylamides ● Studiu MO al constantei de reacție Hammett pentru disocierea acidă a unor benzoilamide N-substituite ● MO исследование реакционной константы Гамметта для кислотной диссоциации некоторых N-замещённых бензоиламидов 61
- I. MUREȘAN, I. ZADOR, Metode de caracterizare a sensibilității latexurilor față de electroliți ● Методы характеристики чувствительности латексов к электролитам ● Characterization of Latex-Sensitivity Versus Electrolytes 69
- CS. VÁRHELYI, A. KÉZSMÁRKY, Nitro-bis-acetylaceton-amin-kobalt (III) — Chelate ● Chelați de tipul nitro-bis-acetilaceton-amin-cobalt (III) ● Хелаты типа нитро-бис-ацетилацетон-амин-кобальта (III). 79
- Z. ANDREI, Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXXI). Cercetări spectrofotometrice asupra complexșilor ferimandelic ● Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXXI). Спектрофотометрические исследования ферриманделевых комплексов ● Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XXXI). Recherches spectrophotométriques sur les complexes ferrimandéliques . 87
- I. MÁTHÉ, Z. ANDREI, Complex Compounds of Hydroxy-Acids with Trivalent Metal Ions (XXXII). Magnetic and Spectral Investigation of some Iron (III) Complex Compounds with Tartaric and Glycolic Acids ● Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXXII). Cercetări spectrale și magnetice asupra unor complecși ai acidului tartric și glicolic cu ionul de Fe(III) ● Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXXII). Спектральные и магнитные исследования некоторых комплексов винной и гликолевой кислот с ионом Fe(III) 95
- L. KÉKÉDY, G. BALOGH, P. SZABÓ, Determinarea constantelor de disociere ale galeinei pe cale spectrofotometrică ● Определение констант диссоциации галлеина спектрофотометрическим методом ● Spectrophotometric Determination of Consecutive Acidic Dissociation Constants of Galleine 101
- L. ONICIU, A. SOÓ, E. SCHMIDT, Electrooxidarea metanolului (I). Oxidarea pe anod de platină paladiată în mediu bazic ● Электроокисление метанола (I). Окисление на палладианованом платиновом аноде в щелочной среде ● L'électrooxydation du méthanol (I). Oxydations sur anode de platine palladié en milieu basique. 107
- I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, D. OPRESCU, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanato-Chrom (III)-ions (X). Neue Substitutionsprodukte von $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit o-Anisidin und o-Phenetidin ● Contribuții la chimia ionului hexatiocianato-cromic (X). Noi produse de substituție ai $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu o-anisidină și o-fenetidină ● К химии гексатиоцианатохромового иона (X). Новые продукты замещения $K_3[Cr(NCS)_6]$ орто-анизидином и орто-фенетидином 113
- I. AL. CRIȘAN, Conexiunea echilibrelor reacțiilor cu parteneri precipitați. Aplicații în chimia analitică ● Связь равновесий реакций с осаждаемыми партнёрами. Применения в аналитической химии ● La connexion des équilibres des réactions à partenaires précipités. Application en chimie analytique 119
- I. AL. CRIȘAN, E. GĂLĂȚEANU, Pufferlösungen und Puffersysteme (I). Grundformeln und Grundparameter ● Soluții tampon și sisteme tampon (I). Formule și parametri fundamentali ● Буферные растворы и буферные системы (I). Основные формулы и параметры 119
- GH. MARCU, V. SĂCELEAN, Dozări indirecte prin metoda retrodifuziei radiațiilor β -(III). Dozarea litiului ● Косвенные определения методом обратной диффузии β -излучений (III). Определение лития ● Indirect Dosages by Method of Retrodiffusion of β -Radiations (III). Dosage of Lithium 139
- D. C. CORMOȘ, I. MARUȘCIAC, O metodă rapidă de calcul a volumului de echivalență în titrarea potențiometrică acidobazică (I) ● Скоростной метод вычисления объёма эквивалентности при кислотно-основном потенциометрическом титровании (I) ● A Fast Method of Calculating the Equivalency Volume in Acido-Basic Potentiometric Titration (I) 143
- Cronică — Хроника — Chronique — Chronicle — Chronik
Al X-lea Congres al Societății Italiene de Chimie (E CHIFU) 151

STUDIUL ARSENO(V)-MOLIBDAȚILOR ÎN SOLUȚIE (I)

Studiul conductometric

de

Acad. RALUCA RIPAN și FRANCISC MĂNOK

Introducere. Majoritatea arseno-molibdaților sintetizați aparțin seriilor în care raportul de combinare $\text{As}:\text{Mo} = 1:9$ și $1:3$, fiind obținuți și acizii corespunzători în stare cristalină. Acidul arsenic prezintă doar o tendință slabă de a forma arseno-12-molibdați, combinații atât de caracteristice în cazul acidului fosforic.

Studiul arseno-molibdaților în soluție a fost efectuat în două direcții. Unii dintre cercetători au pornit de la combinații obținute în stare cristalină, studiind unele proprietăți ale soluțiilor lor, iar alții au urmărit variația unor proprietăți la amestecarea componentelor.

Rosenheim și colaboratorii [1, 2] au măsurat conductibilitatea echivalentă a unor combinații, având ca scop principal determinarea bazicității acestora. Concluziile la care s-a ajuns pot fi sumarizate în următoarele: acizii arseno-molibdenici au o tărie mai mare decât acidul arsenic, acidul As-10-molibdenic este heptabazic, acidul 2-As-18-molibdenic dodecabazic, iar As-3-molibdenic tribazic.

Bazicitatea acizilor 2-As-18 molibdenic și As-3-molibdenic a fost stabilită de către Rosenheim și Traube [3], și prin titrarea conductometrică a acizilor cu NaOH.

Prin măsurători de pH, Brauer [4] confirmă părerea lui Rosenheim, referitor la tăria acidului As-3-molibdenic.

Formarea arseno-molibdaților la amestecarea acidului arsenic și molibdeni a fost studiată prima dată de Rimbach și Neizert [5], care au observat o abatere de la aditivitate în conductibilitatea electrică a soluțiilor, constatând astfel calitativ formarea complexelor, fără a stabili raporturile de combinare.

Miolati [6] urmărind variația conductibilității soluțiilor de acid arsenic la titrare cu acid molibdenic, stabilește rapoartele de combinare: $\text{As}:\text{Mo} = 1:2,5$ și $1:10$. Menționăm că în condițiile titrării efectuată de Miolati, concentrația acidului molibdenic și pH-ul soluției variază foarte mult, iar acești factori sînt hotărîtori în ceea ce privește gradul de condensare al acidului molibdenic. În acest fel nu se poate controla în ce măsură se suprapune formarea izo- și hetero-polimolibdaților.

Acidul As-3-molibdenic a fost studiat și de Jander [7] prin metoda dializei prin membrană, urmărind determinarea masei moleculare a acestui acid. După Jander, acidul As-3-molibdenic ia naștere prin combinarea a două molecule de acid

arsenic cu o moleculă de acid hexamolibdenic, și în soluție este prezent și produsul de disociere, acidul 1-As-6-molibdenic. Aceste rezultate sînt deci în contradicție cu constatările lui Miolati, referitor la raportul de combinare a arseno-molibdaților existenți în soluție. Metoda experimentală folosită de Jander și colaboratorii a fost criticată de Souchay [8] și Byé [9], care au arătat precizia redusă a acestor măsurători.

Cercetările colorimetrice [10, 11] și spectrofotometrice nu au adus un aport important în cunoașterea arseno-molibdaților, urmărindu-se mai mult scopuri analitice. Krumholtz [12], pe baza unor studii colorimetrice afirmă că la încălzirea soluțiilor de acid arsenic-acid molibdenic (în exces) se formează acidul As-12-molibdenic galben, care la răcire se transformă în acidul As-9-molibdenic incolor. Această afirmație nu are bază experimentală, fiind în contradicție cu faptul că acidul As-9-molibdenic — obținut în stare cristalină — este portocaliu.

Unii autori [13, 14, 15, 16] descriu separarea acidului arseno-molibdenic de alți heteropoliacizi folosind solvenți organici, în scopul determinării lor colorimetrice, fără să trateze structura acestor combinații.

Iațimirski și Budarin [17] au studiat formarea acidului arseno-molibdenic în soluții diluate ($[Mo] \approx 10^{-4} M$) pe baza curenților catalitici polarografici. Autorii presupun formarea acidului $H[MoO_2AsO_4]$, calculînd constanta de formare a acestuia.

Privind datele din literatura de specialitate se poate constata că existența diferitelor specii de arseno-molibdat în soluții apoase n-a fost dovedită în mod convingător, iar rezultatele obținute prin metode diferite sînt contradictorii.

În prezenta lucrare noi ne-am propus să facem un studiu sistematic asupra formării arseno-molibdaților în soluție, urmărind — prin metoda conductometrică — determinarea raporturilor de combinare în condiții diferite de pH.

Partea experimentală. Pentru o alegere justă a condițiilor de lucru am efectuat cîteva experiențe orientative. Astfel, s-au amestecat soluțiile de arsenat și molibdat de sodiu, apoi s-a acidulat cu acid percloric. S-a constatat că la temperatura camerei și la o concentrație totală $[As] + [Mo] \approx 0,1 M$, indiferent de raportul molar și aciditate, soluțiile rămîn incolore un timp mai îndelungat. La ședere sau încălzire apare o colorație galbenă, care se intensifică treptat. Conductibilitatea electrică și pH-ul soluțiilor incolore rămîn constante în timp pînă la apariția culorii galbene, după care aceste valori arată o variație mică continuă. Pe baza acestor constatări se poate presupune că în soluții incolore echilibrele se stabilesc rapid, iar concomitent cu reacțiile rapide au loc și reacții lente care duc la formarea combinațiilor galbene. Ar fi deci posibilă studierea separată a formării arseno-molibdaților incolori.

a) *Studiul conductometric al sistemului acid molibdenic-acid arsenic.* Măsurătorile conductometrice au fost efectuate în condiții în care nu apar combinații galbene, determinînd conductibilitățile unor serii de soluții izomolare $[As] + [Mo] = \text{const.}$, și titrînd conductometric acidul molibdenic cu acid arsenic. Paralel cu aceste măsurători s-a determinat și pH-ul soluțiilor.

Ținînd seama de echilibrele complicate posibile între izo- și heteropolimolibdați, la fiecare serie izomolară s-au determinat și abaterile de aditivitate. Pentru acest scop s-a măsurat conductibilitatea soluțiilor de acid arsenic și acid molibdenic separat la diferite diluții, adunînd valorile corespunzătoare seriilor izomolare. Astfel s-au obținut date pentru trasarea curbei de aditivitate, pe baza căreia se poate aprecia calitativ în ce măsură a avut loc formarea heteropolicominațiilor.

Reactivi, aparatură și modul de lucru. Acidul arsenic a fost preparat din As_2O_3 p.a. prin oxidare cu HNO_3 conc., titrul soluțiilor fiind determinat iodometric și gravimetric (sub formă de $Mg_2As_2O_7$). Acidul molibdenic s-a obținut tratând $BaMoO_4$, practic insolubil cu H_2SO_4 diluat. După filtrare titrul soluției s-a determinat gravimetric [sub formă de MoO_3 (oxină) $_2$].

Conductibilitatea electrică s-a măsurat cu ajutorul unui aparat electronic, folosind electrozi de platină platinată. pH-ul soluțiilor s-a determinat cu un pH-metru sovietic L.P. aplicând un electrod de sticlă. Măsurătorile au fost efectuate la 20° în condiții bine termostatare.

Soluțiile izomolare s-au preparat prin amestecarea acidului molibdenic și acidului arsenic 0,1, respectiv 0,01 M, volumul total fiind 50 ml.

Rezultatele măsurătorilor efectuate în cazul seriei izomolare $[As] + [Mo] = 0,1 M$ sînt prezentate pe fig. 1. Pe axa absciselor sînt trecute valorile proporționale cu conductibilitatea soluțiilor $\frac{a}{1000 - a}$, (unde a reprezintă valorile citite pe punte cu 1000 de diviziuni,) respectiv valorile de pH, iar pe axa ordonatelor figurează numărul de ml al acidului arsenic, respectiv raportul $\frac{Mo}{As}$. Curba a reprezintă variația conductibilității cu concentrația soluțiilor izomolare, curba b este curba de aditivitate, iar curba pH arată variația pH-ului cu compoziția.

În mod asemănător sînt reprezentate rezultatele obținute în cazul seriei izomolare $[As] + [Mo] = 0,01 M$ (fig. 2).

În ambele cazuri curbele de conductibilitate prezintă trei puncte de frîntură la raporturile molare $\frac{Mo}{As} = 11, 3, 1$ (exprimate în cifre rotunjite). Se constată o abatere de aditivitate remarcabilă, mai ales la raportul $\frac{Mo}{As} = 11$.

pH-ul soluțiilor variază între 1,65 – 1,80 (cînd $[As] + [Mo] = 0,1 M$), respectiv 2,40 – 2,20 (cînd $[As] +$

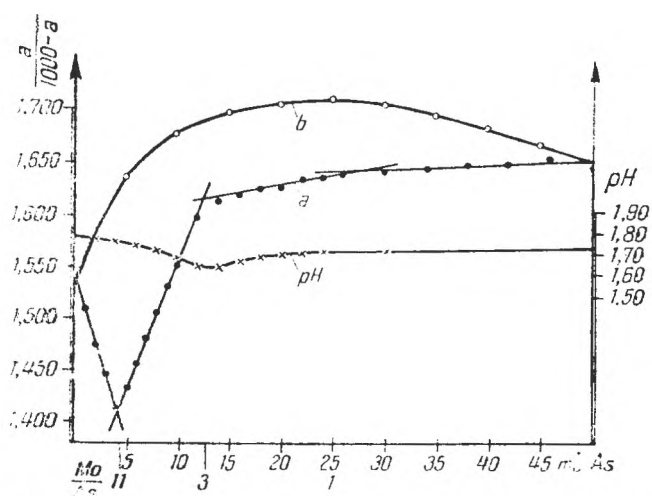


Fig. 1. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,1 M$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 50Ω .

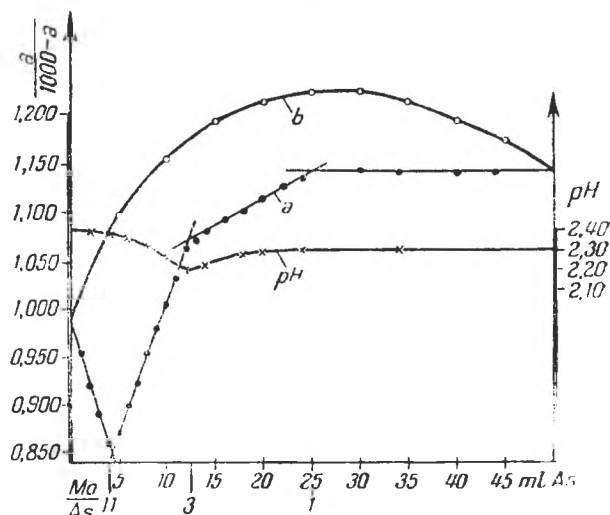


Fig. 2. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,01 M$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 300Ω .

+ $[Mo] = 0,01 M$), punctul minim al curbelor de pH în ambele cazuri fiind la un raport $\frac{Mo}{As} = 3$.

Formarea acidului arseno-molibdenic superior ($\frac{Mo}{As} \approx 11$) a fost urmărită și prin titrarea conductometrică a acidului molibdenic $0,1 M$, respectiv $0,01 M$ cu acid arsenic $1 M$, respectiv $0,1 M$. În cursul titrării concentrația totală a acidului molibdenic rămâne practic constantă — diluția fiind neglijabilă —, iar pH-ul soluției variază foarte puțin. Punctele de frântură la curbele de titrare se află la raporturile $\frac{Mo}{As} = 11,30$ (cînd $[Mo] = 0,1 M$) și la $\frac{Mo}{As} = 10,70$ (cînd $[Mo] = 0,01 M$). Variația acestui raport cu concentrația acidului molibdenic se datorește probabil faptului că sînt prezente mai multe specii de acizi arseno-molibdenici, cu raporturile de combinare $\frac{Mo}{As} = 10-12$.

b) *Studiul conductometric al soluțiilor izomolare, izohidrice de arsenat-molibdat.* Pentru a obține date referitoare la domeniul de existență și stabilitate relativă a arseno-molibdaților în funcție de pH, s-a determinat conductibilitatea soluțiilor izomolare de arsenat-molibdat, preparate din soluții izohidrice.

Soluțiile izohidrice le-am obținut din Na_2MoO_4 $0,02 M$ și Na_2HAsO_4 $0,02 M$, prin acidulare cu acid percloric la pH controlat. S-au preparat soluții cu pH 3, 4, 5 și 6.

La fiecare serie izomolară s-a determinat și variația conductibilității soluțiilor de arsenat, respectiv molibdat cu diluția, obținîndu-se astfel datele necesare pentru trasarea curbelor de aditivitate.

Rezultatele determinărilor sînt reprezentate pe figurile 3, 4, 5, 6 în mod asemănător ca în cazul sistemului acid arsenic-acid molibdenic.

Interpretarea rezultatelor. Prin studiul conductometric s-a urmărit formarea arsenomolibdaților într-un domeniu de pH = 1,8–6. S-a folosit mai ales metoda seriilor izomolare, determinînd pe baza punctelor de frîntură ale curbelor de conductibilitate raporturile de combinare $\frac{Mo}{As}$.

Comparînd curbele de conductibilitate ale soluțiilor izomolare cu curbele de aditivitate, se poate aprecia calitativ variația stabilității relative a diferitelor specii de arsenomolibdați.

Între pH-uri 1,8–4 rezultatele indică formarea 11–, 3–, 1-molibdato-arsenaților. Studiul sistemului acid molibdenic-acid arsenic ne arată însă că raportul $\frac{Mo}{As} \approx 11$ variază, prezentînd o creștere de la 10,7–11,3, o dată cu creșterea concentrației. Acest fapt poate fi explicat prin prezența mai multor specii de arsenato-molibdați superiori cu raportul $\frac{Mo}{As} = 10-12$.

pH-ul soluțiilor acid arsenic-acid molibdenic variază într-un domeniu îngust cu compoziția, acidul molibdenic avînd o capacitate de tamponare pronunțată datorită condensării. pH-ul minim se află la un raport $\frac{Mo}{As} = 3$, care arată formarea unui acid mai tare decît acidul arsenic (acidul arseno-3-molibdenic). Menționăm că formarea acidului arseno-3-molibdenic este mult mai verosimilă decît a acidului arseno-2,5-molibdenic presupus de Miolati, prin faptul că primul acid a fost obținut și în stare cristalină.

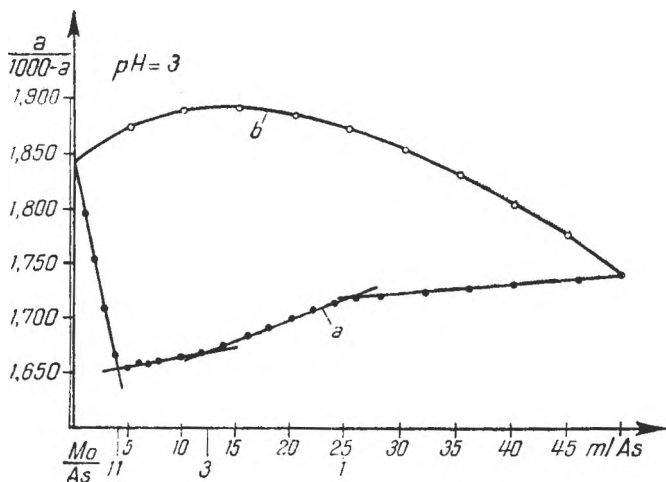


Fig. 3. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,02 M$, $pH = 3,00$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 100Ω .

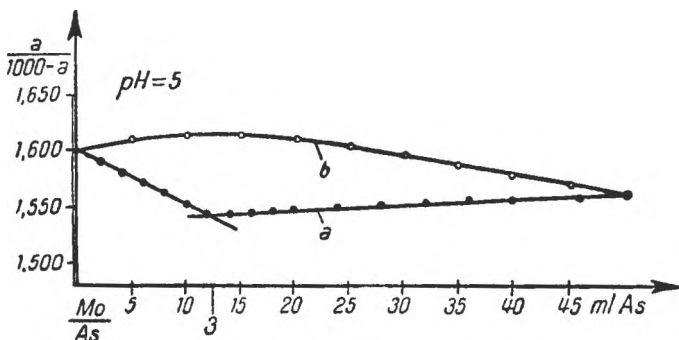


Fig. 5. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,02 M$, $pH = 5,00$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 200Ω .

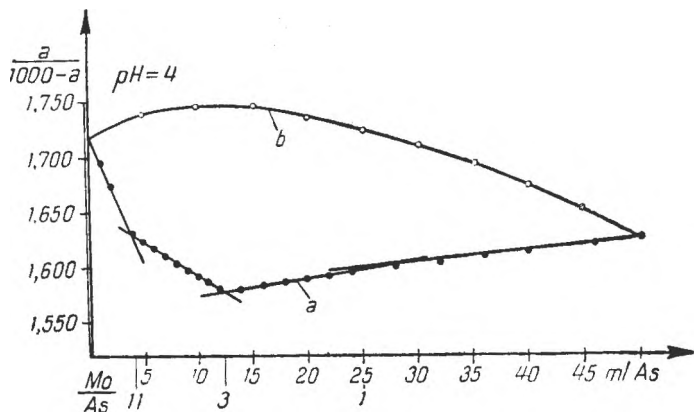


Fig. 4. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,02 M$, $pH = 4,00$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 100Ω .

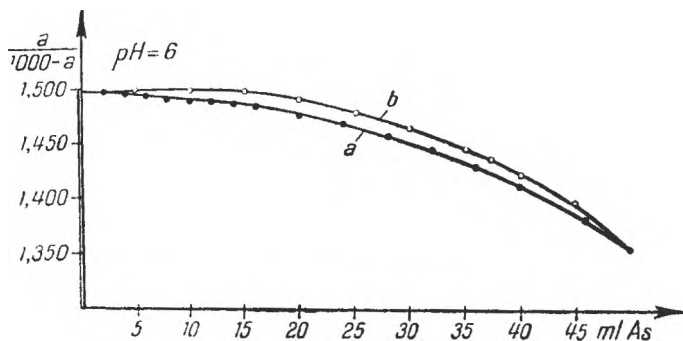


Fig. 6. Soluția izomolară $[As] + [Mo] = 0,02 M$, $pH = 6,00$. a) curba de conductibilitate, b) curba de aditivitate. Rezistența de comparație: 200 .

Comparând între ele rezultatele obținute la serii izomolare $[As] + [Mo] = 0,02$, la $pH = 3,4,5$ se observă că o dată cu creșterea pH -ului abaterea de la aditivitate la raportul $\frac{Mo}{As} \approx 11$ scade, iar la raportul $\frac{Mo}{As} = 3$ crește. Stabilitatea 11 și 3-molibdato-arsenaților variază deci în acest domeniu în sens invers, astfel încât la $pH = 5$ curba de conductibilitate indică numai formarea 3-molibdato-arsenaților.

Conductibilitatea soluțiilor de la raportul $\frac{Mo}{As} = 3$ pînă la $\frac{Mo}{As} = 1$, prezintă în general o creștere mică, iar la $pH = 5$, nu mai apare punct de frîntură corespunzător raportului $\frac{Mo}{As} = 1$.

La $pH = 6$ conductibilitatea soluțiilor izomolare variază paralel — fără punct de frîntură — cu curba de aditivitate, diferența dintre ele fiind mult mai mică decît în cazul soluțiilor cu un pH mai scăzut. Această diferență se datorește faptului că tăria ionică nu este aceeași în ambele condiții. Pe baza acestor date putem afirma că la $pH = 6$ și concentrația totală $0,02 M$, nu mai are loc formarea arseno-molibdaților.

Arseno-molibdații puși în evidență prin studiul conductometric sînt combinații incolore, care se formează în reacții rapide, astfel încît timpul de amestecare al componentilor este suficient pentru stabilirea echilibrelor.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Rosenheim și J. Pinsker, *Z. anorg. Chem.*, **70**, 73 (1911).
2. A. Rosenheim, J. Pinsker, R. Heberle și R. Bilecki, *Electrochem.*, **17**, 698 (1911).
3. A. Rosenheim și A. Traube, *Z. anorg. Chem.*, **91**, 75 (1915).
4. E. Brauer, *Dissert.*, Berlin, 1918.
5. E. Rimbach și V. Neizert, *Z. anorg. Chem.*, **52**, 397 (1907).
6. A. Miolati, *J. prakt. Chem.*, **2**, 449 (1908).
7. G. Jander, *J. Phys. Chem.*, **187**, 152 (1940).
8. P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France*, **1947**, 914.
9. I. Byé, *Bull. Soc. Chim. France*, **1947**, 493.
10. M. Millatti, *Ann. Chim. Ital.*, **40**, 205 (1950).
11. M. Millatti și M. Giannini, *Chimica e Industria*, **6**, 192 (1951).
12. P. Krumholtz, *Z. anorg. Chem.*, **212**, 91 (1933).
13. J. Hure și T. Ortis, *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 934.
14. C. Madelin și M. G. Mellon, *Analyst*, **77**, 708 (1952).
15. M. A. De Sesa și L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **25**, 646 (1953).
16. Toshigasu Kiba și Mitsuru Ura, *J. Chem. Soc. Japan*, **76**, 520 (1955).
17. K. B. Iațimirski și L. I. Budarin, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 1850 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ АРСЕНО (V)-МОЛИБДАТОВ В РАСТВОРЕ (I)

Кондуктометрическое исследование

(Резюме)

Авторы провели кондуктометрическое исследование бесцветных арсено(V)-молибдатов, образующихся при скоростных реакциях. Измерены проводимости некоторых изомольярных серий при температуре $20^{\circ}C$. Кондуктометрическое исследование проведено при $pH=1,8-6$.

У кривых проводимости растворов с рН 1,8—4 появляются три точки перелома, указывающие на образование 11—, 3—, соответственно 1-молибдато-арсенатов. При рН=5, кривая проводимости указывает лишь на образование 3-молибдато-арсенатов. При рН=6 (общая концентрация $[Mo] + [As] = 0,02 M$) образование арсено-молибдатов не происходит.

ETUDE DES ARSÉNO(V)-MOLYBDATES EN SOLUTION (I)

Etude conductométrique

(R é s u m é)

On a effectué une étude conductométrique sur les arséno(V)-molybdates incolores, qui se forment en réactions rapides. On a mesuré les conductibilités de plusieurs séries isomolaires à la température de 20°C. Le domaine du pH contenu dans l'étude conductométrique fut de 1,8—6.

Chez les courbes de conductibilité des solutions à un pH de 1,8—4 paraissent 3 points de fracture, indiquant la formation respective de 11—, 3— et 1-molybdato-arsénates.

Pour pH = 5, la courbe de conductibilité n'indique la formation que des 3-molybdato-arsénates. Pour pH=6 (concentration totale $[Mo] + [As] = 0,02 M$) la formation des arséno-molybdates n'a plus lieu.

COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XXII)

Combinaisons complexes de métaux de transition bivalents avec des bases Schiff du p,p'-diaminodiphénylméthane et des hydroxyaldéhydes aromatiques

par

CONSTANTIN GH. MACAROVICI et AUREL DORUȚIU

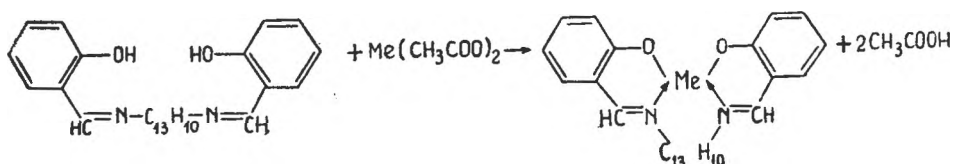
Poursuivant l'étude des combinaisons complexes aux dérivés diaminodiphényliques [1], dans cette note sont présentées les nouvelles combinaisons complexes, obtenues avec Cu, Co et Ni et les bases Schiff du p,p'-diaminodiphénylméthane, avec les suivantes hydroxyaldéhydes aromatiques : la salicylaldéhyde, la 4-méthoxy-salicylaldéhyde et la β -hydroxy- α -naphtylaldéhyde.

Pour obtenir quelques indications sur leur structure, on a enregistré et étudié les spectres d'absorption en IR de quelques-unes de ces substances.

L'étude des combinaisons complexes avec les bases Schiff, qui connaît un rapide développement, présente un intérêt non seulement théorique, mais aussi pratique. En général, les bases Schiff et les complexes respectifs sont utilisés pour obtenir des polymères stables à des températures élevées, des matériaux électro-isolants, dans la chimie analytique, dans la médecine, pour des colorants, ou pour obtenir des catalyseurs.

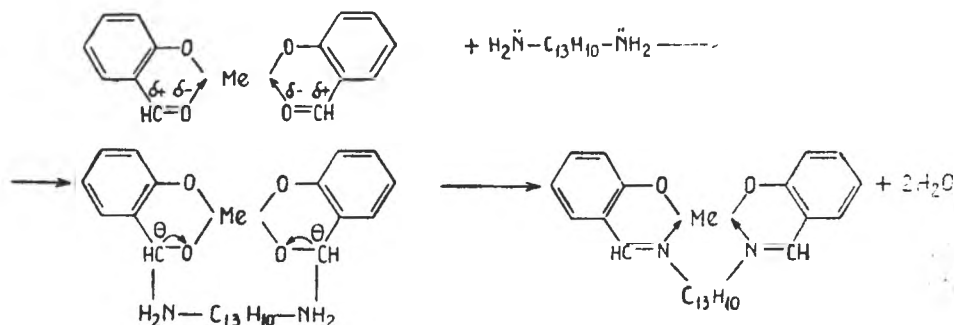
Synthèse des substances. Afin d'obtenir les complexes présentés dans ce travail, on a utilisé les deux méthodes de synthèse suivantes :

A. La réaction entre les acétates de Cu(II), Co(II) et Ni(II) et les bases Schiff obtenues du p,p'-diaminodiphénylméthane avec la salicylaldéhyde, la 4-méthoxy-salicylaldéhyde et respectivement la β -hydroxy- α -naphtylaldéhyde, dans le méthanol anhydre, ou dans le méthanol aqueux :



B. La réaction entre le p,p'-diaminodiphénylméthane et le complexe du métal avec l'hydroxyaldéhyde respectif. Par une attaque rapide nucléophile au

carbone, par l'amine, suivie de la déshydratation de la carbonolamine de formation intermédiaire, il en résulte le complexe avec la base Schiff. Le mécanisme de cette réaction peut être représenté comme suit [2].



Ce sont P. Pfeiffer et ses collaborateurs qui ont utilisé à une large échelle cette méthode [3, 4].

Les bases Schiff ont été synthétisées d'après les indications de la littérature [3, 4, 5], en partant d'un mole de p,p'-diaminodiphénylméthane et de deux moles d'hydroxyaldéhyde aromatique.

Les sels de Cu(II), Co(II) et Ni(II) des hydroxyaldéhydes aromatiques ont été obtenus, en partant d'un mole de l'acétate respectif dissous dans du méthanol aqueux 50% et deux moles d'hydroxyaldéhyde dissous dans du méthanol.

On a travaillé avec 0,2–1 g de substances, le volume total de solvant utilisé étant de 50 à 80 ml.

Les synthèses de toutes les substances ont été effectuées en chauffant 30 minutes environ, le mélange de réaction, au bain-marie.

La β -hydroxy- α -naphtylaldéhyde a été synthétisée par nous d'après la méthode connue [6].

Les substances complexes obtenues sous la forme de précipités microcristallins, après filtration, ont été lavées avec un peu de méthanol et séchées sous vide.

Quelques-unes des substances cristallisent avec une ou deux molécules d'eau. En les chauffant sous vide sur P_2O_5 pendant 2 à 3 heures, elles perdent en poids et, analysées, correspondent à des combinaisons anhydres.

Les complexes synthétisés se décomposent dans les acides minéraux, avec séparation de la base Schiff. Dans l'eau, dans le méthanol et dans l'éthanol les substances obtenues sont difficilement solubles. Elles se dissolvent un peu dans le benzène, plus facilement dans la pyridine et dans le nitrobenzène.

Les substances obtenues ne fondent ni à 300°C, température jusqu'à laquelle on a poursuivi l'observation.

Dans le tableau 1 sont présentées les nouvelles substances obtenues, en indiquant le type de synthèse, l'aspect et les résultats des analyses effectuées.

Les spectres IR et quelques considérations sur la structure des complexes synthétisés. On a enregistré les spectres d'absorption en IR des combinaisons suivantes :

1. p' p'-diaminodiphénylméthane, $C_{13}H_{14}N_2$
2. p,p'-bis(salicylidène-amino)-diphénylméthane, $C_{27}H_{22}O_2N_2$
3. salicylaldehyde de cuivre (II), $(C_7H_5O_2)_2Cu$
4. p,p'-bis(salicylidène-amino)-diphénylméthane-cuivre (II), $C_{27}H_{20}O_2N_2Cu$

Tableau 1

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Type de synthèse	Poids moléculaire calculé	Analyses	
					Calculé	Trouvé
<i>Combinaisons complexes avec la base Schiff de la salicylaldéhyde :</i>						
I	$C_{27}H_{20}O_2N_2Cu \cdot 2H_2O$ p,p'-bis (salicylidène-amino) — diphénylméthane-cuivre (II)-di- hydrate	Microcristaux pris- matiques, violets- foncés, légèrement bruns	A	504,03	Cu 12,61	12,76 12,24
					B	N 5,56
II	$C_{27}H_{20}O_2N_2Cu$ p,p'-bis (salicylidène-amino) diphénylméthane-cuivre (II)	Microcristaux pris- matiques violets- foncés	A	468,01	Cu 13,58	13,78 13,88
					B	N 5,98
III	$C_{27}H_{20}O_2N_2Co$ p,p'-bis (salicylidène-amino)- diphénylméthane-cobalt (II)	Microcristaux cubi- ques rouges-bri- que	B	463,41	Co 12,72	12,81
					N 6,05	6,54
IV	$C_{27}H_{20}O_2N_2Ni \cdot H_2O$ p,p'-bis(salicylidène-amino) diphénylméthane-nickel (II) monohydrate	Microcristaux cu- biques jaunes-bruns, légèrement ver- dâtres	B	481,20	Ni 12,20	12,78
					N 5,82	5,75
V	$C_{27}H_{20}O_2N_2Ni$ p,p'-bis(salicylidène-amino)- diphénylméthane-nickel (II)	Microcristaux cu- biques jaunes-bruns	B	463,18	C 67,41	67,46
					H 4,61	5,17
					H ₂ O 3,74	3,57
					Ni 12,68	13,50
					N 6,05	5,97

Combinaisons complexes avec la base Schiff de la 4-méthoxy-salicylaldéhyde

VI	$C_{29}H_{24}O_4N_2Cu$ p,p'-bis(4-méthoxy-salicyli- dène-amino)-diphénylméthane- cuivre (II)	Microcristaux pris- matiques, vio- lets-foncés, légère- ment bruns	B	587,07	Cu 12,60	12,14
					N 5,55	5,00
VII	$C_{29}H_{24}O_4N_2Co$ p, p'-bis (4-méthoxysalicylidène- amino)-diphénylméthane-co- balt (II)	Microcristaux aci- culaires orangés	B	523,47	Co 11,26	10,48
					N 5,35	5,84
VIII	$C_{29}H_{24}O_4N_2Ni$ p,p'-bis(4-méthoxysalicylidè- ne-amino)-diphénylméthane-ni- ckel (II)	Microcristaux jau- nes-verdâtres	B	523,23	Ni 11,22	10,67 10,95
					N 5,35	5,74

Tableau 1 (suite)

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Type de synthèse	Poids moléculaire calculé	Analyses	
					Calculé	Trouvé
<i>Combinaisons complexes avec la base Schiff de la β-hydroxy-α-naphtylaldéhyde</i>						
IX	C ₃₅ H ₂₄ O ₂ N ₂ Cu p,p'-bis(β-hydroxy-α-naphtylidène-amino)-diphénylméthane-cuivre (II)	Microcristaux bruns	A	568,13	Cu 11,19	11,06
					N 4,93	4,95 4,70
X	C ₃₅ H ₂₄ O ₂ N ₂ Co p,p'-bis(β-hydroxy-α-naphtylidène-amino)-diphénylméthane-cobalt (II)	Microcristaux aciculaires orangés-rougeâtres	A	563,53	Co 10,46	10,23
					N 4,97	5,29
XI	C ₃₅ H ₂₄ O ₂ N ₂ Ni p,p'-bis(β-hydroxy-α-naphtylidène-amino)-diphénylméthane-nickel (II)	Microcristaux jaunes-verdâtres, légèrement bruns	A	563,30	Ni 10,42	10,45
					N 4,97	5,25

Tableau 2.

Nr. crt.	Combinaisons	ν NH ₂	ν ^s NH ₂	νC=O	δNH ₂	νC=N	δCH ₂ (aliphatique)	νC-N	νC-O (phénolique)
1	p,p'-(H ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ CH ₂	3446) i 3415) i (double)	3338 i		1630 i		1440 fm	1290) mi 1279) mi (double)	
2	Base Schiff (C ₂₇ H ₂₂ O ₂ N ₂)					1627 ti	1435 fm 1442(u)f	1289 ti	1190 i
3	Cu(Salicylaldehyde) ₂ Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂			1673m		1618 ti (bande large)	1441 ti 1420 ti		1192 i 1151 ti
4	Cu (Base Schiff) (C ₂₇ H ₂₀ O ₂ N ₂ Cu)					1618 ti	1447 ti 1445 ti	1260 fm	1188 i 1150 ti
5	Co(Base Schiff) (C ₂₇ H ₂₀ O ₂ N ₂ Co)					1615 ti	1468 ti 1445 ti	1255 f	1178 i 1151 i
6	Ni(Base Schiff) (C ₂₇ H ₂₀ O ₂ N ₂ Ni)					1618 ti	1470 ti 1448 ti	1257 f	1185 i 1178(u)i 1150 i

ti = très intense; i = intense; m = moyenne; f = faible; u = inflexion

5. p,p'-bis(salicylidène-amino)-diphénylméthane-cobalt (II), $C_{27}H_{20}O_2N_2Co$
 6. p,p'-bis(salicylidène-amino)-diphénylméthane-nickel (II), $C_{27}H_{20}O_2N_2Ni$

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil UR-10 Zeiss Jena, pour la région spectrale 3 600—400 cm^{-1} . Les substances ont été examinées à l'état solide en KBr. Dans le tableau 2 sont reportés les numéros d'ondes pour certaines vibrations de liaison des combinaisons analysées.

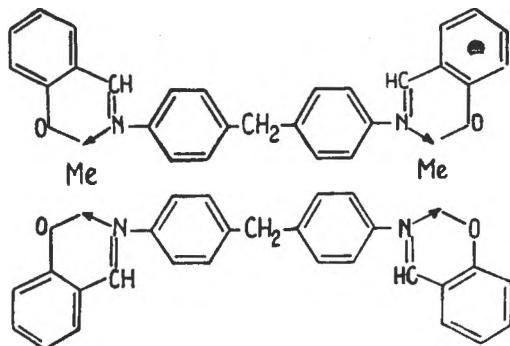
Dans le spectre de la base Schiff obtenue du p,p'-diaminodiphénylméthane avec la salicylaldéhyde, comme on pouvait s'y attendre, n'apparaissent plus les bandes νNH_2 et νNH dans la région 3400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupements aminiques libres. Dans les spectres de toutes les combinaisons étudiées apparaissent les bandes correspondantes aux vibrations suivantes: νCH phénylique, dans le domaine 3053—3011 cm^{-1} , νCH aliphatique dans la région 2942—2823 cm^{-1} , $\nu C=C$ phénylique, dans la région spectrale 1608—1520 cm^{-1} et δCH_2 dans le domaine 1470—1420 cm^{-1} . Pour toutes les combinaisons analysées, excepté la diamine libre, apparaît dans la région 1192—1150 cm^{-1} une bande intense, correspondant à la vibration $\nu C-O$ phénolique.

La bande correspondante à la vibration $\nu C-N$, qui apparaît pour la base Schiff dans la région 1289 cm^{-1} , se déplace dans les complexes respectifs vers des numéros d'onde inférieurs, à savoir vers 1260—1255 cm^{-1} , tout en diminuant dans le même temps en intensité.

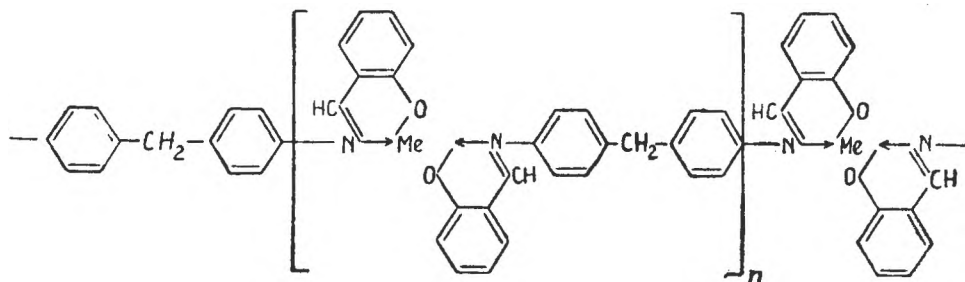
Pour la base Schiff du salicylaldéhyde avec le p,p'-diaminodiphénylméthane il apparaît, à 1627 cm^{-1} , une bande très intense, attribuée à la vibration $\nu C=N$ [2]. Dans le cas des combinaisons complexes étudiées, on remarque un léger déplacement de cette bande à 1618—1615 cm^{-1} , causé très probablement par la liaison coordinative établie entre l'atome d'azote de ce groupement $\searrow C=N$ et le métal.

Dans la région spectrale 1600 cm^{-1} apparaissent aussi dans toutes les combinaisons étudiées, les vibrations $\nu C=C$ phénylique, δCH phénylique, ainsi que les vibrations δNH_2 (dans le cas du p,p'-diaminodiphénylméthane) et $\nu C=O$, qui apparaît à 1671 cm^{-1} dans le cas du salicylaldéhydate de cuivre (II). C'est pour ces raisons qu'il est assez difficile de préciser la position de la vibration $\nu N=C$, dans les composés analysés.

Les combinaisons synthétisées, dans lesquelles le rapport de combinaison entre le métal et la base Schiff est de 1:1, sont probablement dimères tout comme les combinaisons complexes obtenues par P. Pfeiffer et ses collaborateurs, avec la base Schiff de la benzidine et le salicylaldéhyde [4]. Dans les cas de complexes des métaux bivalents avec la base Schiff du p,p'-diaminodiphénylméthane et du salicylaldéhyde, cette structure dimère peut être représentée de la façon suivante :



D'après d'autres auteurs [7], la structure de ces complexes chélatés doit être considérée comme polymère :



Pour cette structure polymère plaide aussi le fait que ces complexes ne fondent pas jusqu'à 300°C, donc, très probablement, les substances synthétisées par nous sont polymères à un petit degré de polymérisation.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici et A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **5**(2), 97(1960); **8**(2) 75(1963) **11** (2), 129, 135, 141(1966); „Volum omagial Acad. R. Ripan”, Ed. Academiei, București 1966, p. 337; Rev. Roumaine Chim., **12**, 463 (1967).
2. R.H. Holm, G. W. Everett, jr. et A. Chakravorty, *Progress in Inorganic Chemistry* ed. par F. Albert Cotton, Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, vol. 7, 1966, p. 103.
3. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbecke et T. Tsumaki, Liebigs Ann. Chem., **503**, 84 (1933).
4. P. Pfeiffer et H. Pfitzner, J. prakt. Chem., **145**, 243 (1936).
5. C. Gh. Macarovici et M. Macarovici, Studii și cercetări ști., Fil. Cluj. **1950** (I), 125.
6. G. Kauffmann, Ber. dtsh. chem. Ges., **15**, 805 (1882).
7. V. V. Rode, E. G. Ruhadze et A. P. Terent'ev, Uspeski Khim., **32**, 1488 (1963).

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XXII)

Combi na ții complexe ale metalelor de tranziție bivalente cu baze Schiff de la p,p'-diaminodifenilmetan și hidroxialdehide aromatice

(R e z u m a t)

Se prezintă condițiile de sinteză a unor combinații complexe chelatice noi, obținute cu acetatii de Cu, Co și Ni și bazele Schiff de la p,p'-diaminodifenilmetan cu salicilaldehida, 4-metoxisalicilaldehida și β-hidroxi-α-naftilaldehida. În toate cazurile raportul de combinare dintre metal și baza Schiff este de 1:1. Unele dintre combinațiile obținute cristalizează cu una sau cu două molecule de apă.

S-au înregistrat și studiat spectrele de absorbție în IR ale unora din aceste substanțe, urmărindu-se în special banda corespunzătoare vibrației νC=N, care în complecși se deplasează spre numere de undă mai mici.

Substanțele obținute, care nu se topesc pînă la 300°C, sînt foarte probabil dîmere sau polimere.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
(XXII)

Комплексные соединения двухвалентных переходных металлов с основаниями Шифф, п,п'-диаминодифенилметана и ароматических гидроксиальдегидов

(Резюме)

Изложены условия синтеза некоторых новых комплексных хелатных соединений, полученных из ацетатов Cu, Co и Ni и оснований Шифф п,п'-диаминодифенилметана с салицилальдегидом, 4-метоксисалицилальдегидом и β-гидрокси-α-нафтилальдегидом. Во всех случаях соотношение комбинирования между металлом и основанием Шифф является 1:1. Некоторые из полученных соединений кристаллизуют с одной или с двумя молекулами воды.

Авторы зарегистрировали и изучили спектры поглощения в ИК области некоторых из этих веществ, исследуя главным образом полосу, соответствующую вибрации C=N, которая в комплексах смещается к меньшим волновым числам.

Полученные вещества, которые не расплавляются до 300°C, являются очень вероятно димерами или полимерами.

DOZĂRI INDIRECTE PRIN METODA RETRODIFUZIEI
RADIĂȚIILOR β^- (II)

Dozarea K^+ și NH_4^+ cu ajutorul $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

de

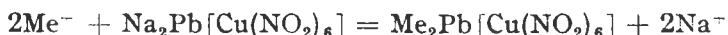
GHEORGHE MARCU și VIOREL SĂCELEAN

Lucrare prezentată la Consfătuirea pe țară a chimiștilor analiști de la 24–25 mai 1968, Piatra Neamț

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], metoda de analiză prin retrodifuzia radiațiilor β^- poate fi utilizată cu succes și pentru determinarea elementelor cu Z mic.

Avînd în vedere aceleași considerații, în această lucrare s-a studiat posibilitatea dozării K^+ și NH_4^+ din soluție.

Se știe că prin adăugarea unei soluții care conține K^+ sau NH_4^+ la un exces de soluție de $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ se formează cristale cubice de culoare neagră care se depun repede:



unde $Me^+ = K^+, NH_4^+$.

Această reacție se folosește în special ca reacție calitativă pentru K^+ [2, 3, 4], și în diferite variante, pentru determinarea lui cantitativă [5, 6, 7].

Metoda propusă se bazează pe dependența invers proporțională care există între intensitatea radiațiilor β^- retrodifuzate de către excesul de soluție care rămîne după precipitarea ionilor K^+ , respectiv NH_4^+ și concentrația lor.

Desigur, aportul cel mai mare la retrodifuzia radiațiilor β^- de către excesul de soluție îl aduce plumbul, lucru evidențiat în multe lucrări [8, 9, 10], fără să fie negliijabil și aportul adus de către cupru [11].

Pentru calcularea cantității de K^+ sau NH_4^+ din probele de analizat, se poate folosi metoda grafică sau formula propusă anterior [1]:

$$C_x = \frac{C_1(\Lambda_2 - \Lambda_x) + C_2(\Lambda_x - \Lambda_1)}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \quad (II)$$

unde C_x este concentrația probei necunoscute, Λ_x — intensitatea radiațiilor β^- retrodifuzate de către aceasta, C_1 și C_2 — concentrațiile a două probe etalon, iar Λ_1 și Λ_2 — intensitatea radiațiilor β^- retrodifuzate de către probele etalon.

Din formula (II) se observă că punînd pe $C_x = 0$ și pe $\Lambda_x = \Lambda_0$ se poate determina prin calcul Λ_0 :

$$\Lambda_0 = \frac{C_2\Lambda_1 - C_1\Lambda_2}{C_2 - C_1} \quad (\text{III})$$

Considerînd pe Λ_0 și concentrația zero corespunzătoare lui ca mărimi ale unei probe etalon, formula (II) se simplifică și devine:

$$C_x = \frac{C_1(\Lambda_0 - \Lambda_x)}{\Lambda_0 - \Lambda_1} = \frac{C_2(\Lambda_0 - \Lambda_x)}{\Lambda_0 - \Lambda_2} \quad (\text{IV})$$

Deoarece $\frac{C_1}{\Lambda_0 - \Lambda_1} = \frac{C_2}{\Lambda_0 - \Lambda_2}$, le putem nota cu N și atunci avem:

$$C_x = N(\Lambda_0 - \Lambda_x) \quad (\text{V})$$

Pentru analizele de serie considerăm că e mult mai utilă formula (V) decît formula (II) la calcularea lui C_x .

Modul de lucru. Aparatura. Pentru determinarea intensității radiațiilor β^- retrodifuzate s-a folosit numărătorul nuclear NUMEDIT-714 și o sondă de scintilație. Ca sursă de radiații s-a folosit o sursă circulară cu $^{204}\text{TlNO}_3$ de ~ 10 mCi, așezată la 1,5 cm de suprafața soluției.

Reactivul de precipitare. [7]. Pentru prepararea unui litru de reactiv se iau 60 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 108 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 380 g NaNO_2 și 5 ml CH_3COOH glacial. Soluția se lasă să stea 3-4 zile, se filtrează și se păstrează la loc răcoros într-o sticlă de culoare închisă.

Dacă soluția se acoperă cu un strat de ulei mineral sau vegetal, titrul ei rămîne neschimbat mai mult de o lună de zile.

Procedeu. Într-un balon de 50-100 ml se iau exact 25 ml de reactiv de precipitare (în cazul determinării NH_4^+ se răcește în prealabil la 0°C), se adaugă 5 ml din soluția neutră a sării de analizat, se agită 3-4 minute într-un vas care conține apă cu gheață. Se lasă să stea un minut, se filtrează precipitatul format, se iau 35 ml din filtrat și se determină intensitatea radiațiilor β^- retrodifuzate.

Date experimentale. Concentrația soluțiilor de KCl , K_2SO_4 , NH_4Cl și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ s-a determinat cu ajutorul tetrafenilboratului [12].

Mărimile caracteristice probelor etalon sint trecute în tabelul 1, rezultatele dozării K^+ în tabelul 2 și cele ale dozării NH_4^+ în tabelul 3.

Discuții. Luînd în considerare faptul că ionii K^+ și NH_4^+ prezintă multe proprietăți analitice asemănătoare, s-a studiat posibilitatea utilizării $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ și la dozarea NH_4^+ .

Desigur, lucrînd în prezența unui exces de NO_2^- , pe lîngă reacția de formare a $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, mai are loc și reacția:



Tabel 1

Mărimile caracteristice probelor etalon

Substanța :	KCl	K_2SO_4	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
C_1 , g(K^+ , NH_4^+)	0,3072	0,1624	0,1448	0,1328
C_2 , g(K^+ , NH_4^+)	0,1536	0,0812	0,0724	0,0664
Λ_1 , puls/min.	18,080	19,596	18,139	18,374
Λ_2 , puls/min.	19,724	20,482	19,820	19,938

Tabel 2

Rezultatele dozării K^+ din KCl și K_2SO_4

Nr. crt.	K^+ luat, g	Δ , puls/min.	K^+ găsit, g	Diferența, g
----------	----------------------	----------------------	-----------------------	--------------

I. Soluții de KCl

1	0,0768	20.544	0,0770	+0,0002
2	0,1152	20.156	0,1132	-0,0020
3	0,1920	19.324	0,1910	-0,0010
4	0,2304	18.869	0,2316	+0,0012
5	0,2688	18.517	0,2664	-0,0024
6	0,3456	17.697	0,3430	-0,0026
7	0,3840	17.290	0,3810	+0,0030

II. Soluții de K_2SO_4

1	0,0406	20.932	0,0400	-0,0006
2	0,0609	20.694	0,0618	+0,0009
3	0,1015	20.248	0,1026	+0,0011
4	0,1218	20.049	0,1209	-0,0009
5	0,1421	19.836	0,1404	-0,0017
6	0,1827	19.383	0,1819	-0,0008
7	0,2030	19.132	0,2049	+0,0019

Tabel 3

Rezultatele dozării NH_4^+ din NH_4Cl și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Nr. crt.	NH_4^+ luat, g	Δ , puls/min.	NH_4^+ găsit, g	Diferența, g
----------	-------------------------	----------------------	--------------------------	--------------

I. Soluții de NH_4Cl

1	0,0362	20.655	0,0364	+0,0002
2	0,0543	20.261	0,0534	-0,0009
3	0,0905	19.388	0,0910	+0,0005
4	0,1086	19.010	0,1073	-0,0013
5	0,1267	18.578	0,1259	-0,0008
6	0,1629	17.744	0,1618	-0,0011
7	0,1810	17.262	0,1826	+0,0016

II. Soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

1	0,0332	20.706	0,0338	+0,0006
2	0,0498	20.324	0,0500	+0,0002
3	0,0830	19.563	0,0823	-0,0007
4	0,0996	19.147	0,1000	+0,0004
5	0,1162	18.756	0,1166	+0,0004
6	0,1494	17.955	0,1505	+0,0011
7	0,1660	17.618	0,1649	-0,0011

Viteza acestei reacții scade considerabil cu scăderea temperaturii și de aceea se recomandă ca reactivul de precipitare să fie răcit în prealabil la 0°C .

Efectuind precipitarea K^+ la temperatura camerei, așa cum a arătat M. V. Korotum și colab. [7], s-au obținut rezultate mult mai slabe la dozarea lui. Procedind la fel ca autorii menționați, după un timp oarecare s-a observat că în soluția filtrată se mai formează cristale de $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, lucru care se evită prin răcirea soluției în apă cu gheață, înainte de filtrare.

În concluzie, prin respectarea condițiilor de lucru indicate, după cum rezultă din tablele 2 și 3, se poate efectua dozarea K^+ și NH_4^+ prin metoda retrodifuziei radiațiilor β^- .

Metoda preconizată este simplă, rapidă și poate fi utilizată la analizele de serie ale unor soluții concentrate de K^+ și NH_4^+ .

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și V. Săcălean, Rev. Roumaine Chim. (sub tipar).
2. A. Ferrari și C. Colla, Atti acad. Lincei, **11**, 755 (1930); Chem. Zentr., **103**, 2003 (1932).
3. D. A. Viakhirev și F. N. Kulaev, Trudî Komissii po Anal. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Gheokhim. i Anal. Khim., **6**, 527 (1955).
4. A. V. Pavlinova, M. V. Korotun și A. E. Proțenko, Zhur. Analit. Khim., **15**, 124 (1960).
5. P. N. Kovalenko, Zavodskaya Lab., **17**, 273 (1951).
6. I. L. Bagbanli și I. R. Selimhanov, Trudî Komissii po Anal. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Anal. Khim., **5**, 167, 173 (1954).
7. M. V. Krotun, A. V. Pavlinova, A. E. Proțenko, P. S. Taplenkova și N. I. Bodrova Izv est. VUZMVO SSSR, Khim. i khim. Tekhnol., **4**, 1037 (1961).
8. L. Danguy și R. Quivy, J. Phys. radium, **17**, 320 (1956).
9. J. Tölguessy și M. Șarșunova, Pharmazie, **16**, 137 (1971).

10. J. Tölgyessy și S. Varga, Chem. Zvesti, **17**, 779 (1963).
11. Gh. Marcu și L. Ciora, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11** (1), 125 (1966).
12. M. Kohler, Z. analyt. Chem., **133**, 9 (1953).

КОСВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ ДИФФУЗИИ β -ИЗЛУЧЕНИЙ (II)

Определение K^+ и NH_4^+ с помощью $Na_2Pb[Cu(NO_3)_6]$

(Резюме)

Разработан скоростной метод косвенного определения K^+ и NH_4^+ посредством обратной диффузии β -излучений. При определении K^+ в образцах, содержащих 40—384 мг, ошибка не превышает 3 мг, а для 33—181 мг NH_4^+ не превышает 1,6 мг.

Данный метод рекомендуется для серийных анализов некоторых концентрированных растворов хлоридов и сульфатов вышеупомянутых элементов.

INDIRECT DOSAGES BY METHOD OF RETRODIFFUSION OF β^- RADIATIONS (II).

Dosage of K^+ and NH_4^+ with $Na_2Pb[Cu(NO_3)_6]$

(Summary)

It has been elaborated a fast method of indirect dosage of K^+ and NH_4^+ by retrodiffusion of β^- radiations. In the case of K^+ dosage, in samples containing 40—384 mg, the error is no more than 3 mg and for 33—181 mg NH_4^+ it does not exceed 1.6 mg.

The method is suggested for the series analysis of some concentrated solutions of chlorides and sulphates of the mentioned elements.

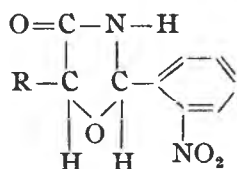
FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR (VII)*

Reacții fotochimice ale unor oxazolidone-(4) 2,5-disubstituite

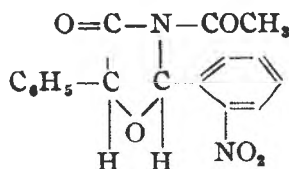
de

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

În lucrări anterioare [2, 3] am obținut 2-(o.nitro-fenil)-5-feniloxazolidona-(4) sub formă de doi izomeri, Ia cu p.t. 169,5°C și Ib cu p.t. 145°C; precum și 2-(o.nitro-fenil)-5-spiro-ciclohexiliden-oxazolidona-(4) (II), prin condensarea o.nitro-benzaldehidei cu cianhidrina benzaldehidei, respectiv a ciclohexanonei.



Ia și Ib: R = C₅H₅
 II: R și H = (CH₂)₅



(III)

Prin acetilarea izomerilor 2-(o.nitro-fenil)-5-fenil-oxazolidonei-(4) [2] (Ia și Ib) se formează un derivat N-acetilat unic, cu p.t. 120°C (III).

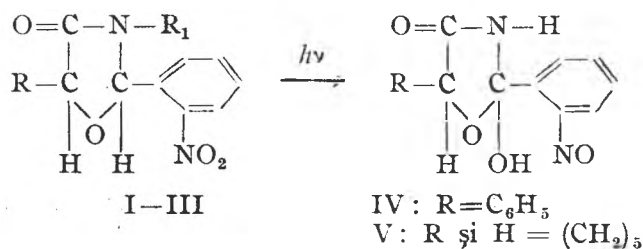
Aceste oxazolidone-(4) cu substituent o.nitro-fenil la atomul de carbon C₂ al heterociclului, avînd un hidrogen activ la același atom de carbon, au o fotosensibilitate accentuată. Conform literaturii [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], sub acțiunea razelor solare sau UV, la astfel de substanțe poate avea loc o reacție fotochimică care este de fapt o transformare intramoleculară. Fără a aborda deocamdată discuții asupra mecanismului de reacție, redăm comportarea interesantă a oxazolidonelor-(4) discutate.

Această reacție fotochimică este influențată de solventul folosit la expunere, avînd două direcții diferite, iar produșii finali sînt determinați de natura acestor solvenți.

Astfel, în soluția benzenică, cloroformică, în tetraclorura de carbon, are loc

* Nota VI, vezi citatul [1]

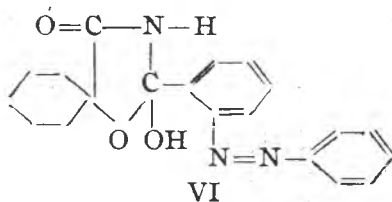
formarea nitrozocarbinolilor IV și V, prin migrarea unuia dintre cei doi atomi de oxigen din funcțiunea NO_2 la hidrogen mobil:



La expunerea izomerului cu p.t. 145°C al 2-(o.nitro-fenil)-5-fenil-oxazolidonei-(4) (Ib) acțiunii razelor solare, în prima etapă, indiferent de solventul folosit, suferă o transformare cantitativă în izomerul cu p.t. $169,5^\circ\text{C}$, urmată de reacția fotochimică propriu-zisă.

După o reacție de cca 70 ore, din soluția benzenică sau cloroformică a substanțelor Ia, Ib și III, colorată între timp în roșu, prin adăugare de eter de petrol se depune nitrozocarbinolul IV, un produs relativ instabil care se descompune la efectuarea reacțiilor de preparare a derivaților funcționali.

În condiții identice, spirooxazolidona II formează produsul fotochimic V, din care se poate obține azoderivatul VI:



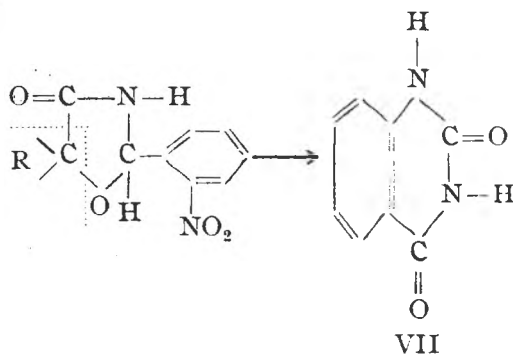
Hidrogenul din funcțiunea OH carbinolic, legată la atomul de carbon C_2 al heterociclului, nu poate fi înlocuit cu un substituent mai voluminos, din cauza impedimentului steric provocat de radicalul o.nitrozo-fenil, precum și de heteroatomul oxigen aflat în ciclul oxazolidonic.

Menționăm că acetil-derivatul III, indiferent de solventul folosit la reacția fotochimică, din cauze sterice formează exclusiv nitrozo-carbinolul IV, neacetat, identificat cu ajutorul spectrelor de vibrație în IR, precum și pe baza comportării sale identice cu a produsului fotochimic obținut din soluția benzenică a izomerilor 2-(o.nitro-fenil)-5-fenil-oxazolidonei-(4) (Ia și Ib).

Reacția fotochimică nu se oprește la formarea derivaților nitrozocarbinolici, deoarece o însolare mai îndelungată a acestor oxazolidone-(4) duce la descompunerea acestora prin formarea unui produs cleios, din care nu s-a putut identifica nici un component.

În soluție dioxanică sau etanolică, în condițiile anterioare, izomerii Ia, Ib și

spiro-oxazolidona II suferă o scindare a heterociclului oxazolidonic prin eliminarea unui component carbonilic provenit de la carbonul C₅ al heterociclului:



identificat sub formă de 2,4-dinitro-fenil-hidrazona corespunzătoare, astfel; din Ia și Ib se formează hidrazona benzaldehidei, iar din II se scindează ciclohexanonă.

Restul moleculei se recicelizează prin formarea chinazolidin-2,4-dionei, (VII) identică cu cea obținută pe cale sintetică [11].

Partea experimentală. 2-(o-nitrozo-fenil)-2-hidroxi-5-fenil-oxazolidona-(4) (IV). a) 1 g 2-(o-nitro-fenil)-5-fenil-oxazolidona-(4) (Ia sau Ib) se dizolvă la cald în 150 ml benzen, se răcește la temperatura ambiantă și în vas închis se expune la lumina solară timp de 7 zile (cca 70 ore). Soluția incoloră după câteva minute se înverzește, iar după o oră începe să se roșească.

Se decantează soluția, separînd-o astfel de un clei depus pe peretele vasului, și din soluția benzenică se precipită cu eter de petrol o substanță galben-portocalie. După filtrare, precipitatul se spală de mai multe ori cu eter, pînă cînd nu mai devine cleios, stînd la aer. Se usucă la aer. Randament 0,50–0,52 g (cca 50%). Prin luarea punctului de topire se înmoale la cca 80°C și se topește cu descompunere la 123–125°C. Menționăm că substanța este instabilă și după o ședere mai îndelungată începe să scadă punctul de topire.

b) 1 g 2-(o-nitro-fenil)-5-fenil-3-acetil-oxazolidona-(4) (III) se dizolvă în 150 ml benzen sau dioxan, în vas închis se prelucrează ca la punctul a), se obțin cca 0,4 g produs cu punctul de înmuiere 80°C și de descompunere la 125°C. Amestecul cu produsul obținut mai sus nu variază la punctul de înmuiere și nici la punctul de descompunere. De asemenea spectrele IR confirmă identitatea acestor doi produși.

$C_{13}H_{12}O_4N_2$ (284,26)	Calculat	C 63,37	H 4,25	N 9,85
	Găsit	a) C 63,80	H 4,60	N 10,21
		b) C 62,92	H 4,15	N 10,08

2-(o-nitrozo-fenil)-2-hidroxi-5-spiro-ciclohexiliden-oxazolidona-(4)(V). 1 g oxazolidona-(4) II se dizolvă la cald în 50 ml benzen, se răcește la temperatura ambiantă și se lasă în vas închis la soare timp de 7 zile. În soluție roșie-brună depune un precipitat galben-portocaliu (cca 0,5 g), care se filtrează și se purifică prin dizolvare în benzen și precipitare cu eter de petrol, de mai multe ori. Punctul de topire 121–122°C (descomp.). Substanța nu se alterează la aer.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ (276,3)	Calculat	C 60,86	H 5,83	N 10,14
	Găsit	C 61,15	H 5,59	N 10,35

2-(o-fenilazo-fenil)-2-hidroxi-5-spiro-ciclohexiliden-oxazolidona-(4) (VI). 0,1 g V se dizolvă la cald în 2 ml etanol și se tratează cu 1 ml anilină dizolvată în 2 ml acid acetic glacial. Acest amestec se încălzește pe baie de apă timp de o oră, apoi se adaugă 2 ml apă. Precipitatul galben-portocaliu se filtrează. Se recrystalizează din etanol. Se obțin 0,12 g (randament 94%) cristale aciculare, galbene cu p.t. 186°C.

$C_{20}H_{21}O_3N_3$ (351,39)	Calculat	C 68,35	H 6,02	N 11,95
	Găsit	C 68,04	H 6,05	N 12,15

Chinazolidin-2,4-dionă (VII). a) S-a lucrat după datele literaturii [1].

b) 1 g 2-(o.nitro-fenil)-5-fenil-oxazolidona-(4) (Ia sau Ib) se dizolvă în 100 ml dioxan și se lasă în vas închis la soare timp de 7 zile. Soluția incoloră la început, după o oră se colorează întii în verde, apoi în roșu-brun.

Se distilă cca 40 ml din dioxan, iar reziduul se tratează cu apă. Precipitatul obținut se filtrează (0,6 g, 83%), se recrystalizează de mai multe ori din etanol. Cristalele slab roz, se topesc cu descompunere la 335°C. Prin sublimare la cca 240°C se obțin cristale prismatice, albe cu p.t. 353°C, identice cu cele obținute la punctul a).

$C_8 H_6 O_2 N_2$	Calculat G.m. 162,14	Găsit 181,20 (Rast cu camfor)
	Calculat C 59,25 H 3,73 N 17,27	
	Găsit C 59,42 H 3,85 N 16,99	

Soluția dioxanică rămasă după filtrarea precipitatului se concentrează pe baia de apă, se tratează cu 2,4-dinitrofenilhidrazină. Precipitatul galben-portocaliu se filtrează, se recrystalizează de două ori din dioxan. Se obține cca 0,1 g produs cu p.t. 235°C. Proba amestecului cu 2,4-dinitro-fenil-hidrazona benzaldehidei nu dă depresiunea punctului de topire.

c) 0,5 g 2-(o.nitro-fenil)-5-spiro-ciclohexiliden-oxazolidona-(4) (II) se dizolvă în 30 ml dioxan și se ține 7 zile la lumina solară în vas închis. Soluția se prelucrează ca la punctul b). Se obțin 0,25 g (85%) cristale floconoase albe cu p.t. 353°C, care sublimează la 240°C. Proba amestecului cu substanța obținută la punctul a) și b) nu dă depresiunea punctului de topire.

Transformarea izomerului Ib în Ia. În soluția benzenică sau dioxanică izomerul Ib cu p.t. 145°C, în cursul expunerii acțiunii razelor solare se transformă în izomerul Ia, dacă se întrerupe insolarea după cca 40–50 minute. Substanța izolată, după mai multe recrystalizări din etanol, se topește la 169,5°C.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș Bolyai. Chem., **13**, (2) 5 (1968).
2. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș Bolyai. Chem., **8**, (1) 283 (1963).
3. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș Bolyai. Chem., **11** (1) 115 (1966).
4. F. Sachs și S. Hilpert, Ber. dtsh. chem. Ges., **37**, 3425 (1904).
5. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Sci. Cluj, **1**, 111 (1924).
6. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, **39**, 1443 (1926).
7. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, **41**, 1074 (1927).
8. I. Tănăsescu și M. Ionescu, Bull. Soc. Chim. France, **7**, 77 (1940).
9. I. Tănăsescu și S. Mager, Stud. și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 69 (1962).
10. S. Mager și M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **11**, 533 (1966).
11. O. Diels și A. Wagner, Ber. dtsh. chem. Ges., **45**, 874 (1919).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ (VI)

Фотохимические реакции некоторых 2,5-двухзамещённых оксазолидонов-(4)

(Резюме)

Изомеры Ia и Ib 2-(o.нитро-фенил)-5-фенил-оксазолидона-(4), их N-ацетилпроизводное (III), а также 2-(o.нитро-фенил)-5-спиро-цикло-гексалиден-оксазолидон-(4) (II) изомеризуются фотохимически по-разному, в зависимости от использованного растворителя. Из (Ia), (Ib) и (II) в растворе бензола, хлороформа или тетрахлорметана были отделены нитрозо-карбинолы (IV) и (V). Из последнего авторы получили азопроизводное (VI).

Однако в диоксановом растворе имеет место расщепление оксазолидонового цикла с последующими выделением и перециклизацией, причём образуется хиназолидин-2,4-диона.

2-(o.нитрофенил)-3-ацетил-5-фенил-оксазолидон-(4) (III), независимо от использованного растворителя, переходит в неацетилированный нитрозо-карбинол (IV).

Изомер (Ib) превращается в (Ia) под кратковременным действием солнечного света.

FORMATION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLIDONES (VII).

Réactions photochimiques de certains oxazolidones-(4)2,5-disubstitués

(R é s u m é)

Les isomères Ia et Ib de 2-(o.nitro-phényl)-5-phényl-oxazolidone-(4), leur N-acétyldérivé (III), ainsi que 2-(o.nitro-phényl)-5-spiro-cyclo-hexylidène-oxazolidone-(4) (II) s'isomérisent photochimiquement de façon différente en fonction du solvant employé. De Ia, Ib et II en solution de benzine, chlroforme ou tétrachlorure de carbone, on a isolé les nitroso-carbinols (IV) et (V). A partir du dernier on a pu préparer l'azodérivé (VI).

Mais en solution dioxanique a lieu la scission du cycle oxazolidonique, suivie d'une élimination et d'un recyclage avec formation de quinazolidine-2,4-dione.

La 2-(o.nitro-phényl)-3-acétyl-5-phényl-oxazolidone-(4) (III), quel que soit le solvant employé, passe au nitroso-carbinol (IV) non acétylé.

L'isomère Ib se transforme en Ia sous l'action de la lumière solaire de courte durée.

UNELE CONSIDERAȚII PRIVIND CRITERIILE DE ELIMINARE A VALORILOR DUBIOASE DINTR-UN ȘIR DE DETERMINĂRI

de

CANDIN LITEANU și SIMION GOCAN

1. Introducere. Fiecare cercetător este conștient de faptul că determinările sale pot fi și trebuie analizate prin metode statistice, însă unii și-au exprimat părerea că metodele clasice ale statisticii sînt prea complicate. R. B. Dean și W. J. Dixon, într-un articol [1] atrag atenția că există o serie de metode statistice simplificate care pot furniza o mare parte din informațiile necesare cu mai puține calcule și care sînt aplicabile la un număr redus de observații (la zece sau mai puține observații independente).

Se întîlnește adesea într-o serie de măsurători situația ca una sau două valori individuale să difere mult față de celelalte, ceea ce ridică problema dacă este justificată îndepărtarea unor asemenea determinări de la calculul valorii medii.

Simplul fapt că o determinare diferă considerabil de celelalte pare să nu fie un motiv suficient pentru îndepărtarea ei, întrucît distribuția normală de frecvențe indică probabilitatea unor deviații între $-\infty$ și $+\infty$. Dar curba de distribuție normală a fost stabilită pe baza unui număr foarte mare de măsurători. Pentru un număr mai mic de măsurători probabilitatea apariției marilor abateri trebuie limitată în mod corespunzător.

Cîteodată într-un șir de determinări apar una sau două valori care diferă considerabil de întregul șir, și care după legea distribuției trebuie să apară numai la un număr mare de determinări. Este foarte probabil că ele pot apare chiar într-un grup de zece sau mai puține determinări. În acest caz astfel de determinări afectate de erori grosolane vor influența valoarea medie, „impurificînd” în acest mod întregul șir de determinări. Eliminarea unei mărimi dintr-un șir de determinări pe baza unor aprecieri arbitrare nu este satisfăcătoare și este de dorit să se facă în baza anumitor criterii de eliminare.

În prezenta lucrare ne propunem să facem o analiză comparativă a celor mai importante criterii de eliminare a valorilor dubioase dintr-un șir de determinări.

2. Criterii de eliminare a valorilor dubioase. Pentru a ilustra modul de aplicare a criteriilor de eliminare a valorilor dubioase vom considera următorul exemplu din analiza cromatografică. În tabelul 1 sînt redate rezultatele a zece măsurători, respectiv valorile R_f pentru ionul Fe^{3-} .

2.1. Criteriul lui Chauvenet [2, 3]. Dintre cele cîteva criterii de eliminare a valorilor dubioase, criteriul lui Chauvenet pare să fie cel mai general acceptat.

Tabel 1

Valorile R ale ionului de Fe^{3+} . Developare ascendentă în gradient de temperatură ($1,5^\circ\text{C}/\text{cm}$). Eluent: n -butanol sat. HCl 4N. Hirtie Whatman nr.4. Distanța start-front a fost de 10 cm

Nr. det. i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Rf = X_i$	0,26	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,18	0,17	0,18	0,19

Acest criteriu spune că orice valoare dintr-un șir de n determinări trebuie să fie eliminată dacă abaterea ei de la media șirului are o astfel de valoare, încît probabilitatea de apariție a tuturor abaterilor egale cu ea sau mai mari să nu depășească $1/2 \cdot n$.

În vederea aplicării acestui criteriu se calculează în prealabil mărimile :

- modulul preciziei, h ,
- deviația sau eroarea standard a unei singure observații, s ,
- eroarea probabilă a unei singure observații, p , adică :

$$h = \sqrt{\frac{n-1}{2\sum x_i^2}}; \quad s = \frac{1}{h\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n-1}}, \quad p = 0,6745 s$$

unde $x_i = \bar{X} - X_i$. Trebuie menționat că media \bar{X} se calculează din întregul șir de determinări, inclusiv valoarea dubioasă.

Astfel, de exemplu, deviația cea mai mare individuală x_i dintr-un șir de n valori, dacă depășește valorile hx , x/s , sau x/p date în tabelul anexă I [4], va fi eliminată. Acest lucru se poate scrie astfel :

$$x_{\text{admis}} \leq (x/s)_{\text{tabel}} \cdot s_{\text{calc.}}$$

sau

$$x_{\text{admis}} \leq (x/p)_{\text{tabel}} \cdot p_{\text{calc.}}$$

sau

$$x_{\text{admis}} \leq (hx)_{\text{tabel}} (1/h)_{\text{calc.}}$$

Dacă valoarea măsurătorii cu abaterea cea mai mare de la medie nu se elimină, atunci e evident că nici restul nu se elimină. În caz contrar se repetă calculul pentru valorile rămase pînă ce nu se mai elimină nici o observație.

Acest criteriu nu elimină în toate cazurile rezultatele dubioase din probe cu 3—4 determinări dacă nu au discordanțe mari, utilizarea sa fiind discutabilă chiar la 5 determinări.

În continuare în tabelul 2 se arată modul de aplicare a acestui criteriu. Se constată din tabelul 2 că cea mai mare abatere în valoare absolută 0,06 corespunzătoare primei măsurători este mai mare decît 0,0549 (ce corespunde probabilității $P = 95\%$) și deci va fi eliminată de la calculul valorii medii.

În continuare se repetă acest procedeu pentru cele $n = 9$ măsurători rămase, respectiv pentru $x_i = 0,03$, obținîndu-se următoarele valori: $s = 1,65 \cdot 10^{-2}$; $(x/s)_{\text{tabel}} \cdot (s)_{\text{calc.}} = 3,17 \cdot 10^{-2} = 0,0317$, astfel încît această observație nu se mai elimină, deoarece abaterea ei 0,03 este mai mică decît abaterea admisă (0,0317). Deci se va calcula final media numai pentru 9 determinări.

2.2. Criteriul Q [5]. Un criteriu simplu de eliminare a valorilor dubioase dintr-un șir de valori este criteriul Q . Pentru aplicarea acestui criteriu mai întîi se aran-

Tabel 2

Aplicarea criteriului Chauvenet

Nr. det. i	X_i	$x_i = X - X_i$	x_i^2	
1	0,26	-0,06	0,0036	$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n-1}} =$ $= 2,80 \cdot 10^{-2}$ $p = 0,6745s = 1,89 \cdot 10^{-2}$ $h = \frac{1}{s \sqrt{2}} = 25,31$
2	0,21	-0,01	0,0001	
3	0,21	-0,01	0,0001	
4	0,20	0,00	0,0000	
5	0,21	-0,01	0,0001	
6	0,19	0,01	0,0001	
7	0,18	0,02	0,0004	
8	0,17	0,03	0,0009	
9	0,18	0,02	0,0004	
10	0,19	0,01	0,0001	
$\bar{X} = 0,20; \sum x_i^2 = 0,0058$				

$$x_{\text{admis}} \leq (x/s)_{\text{tabel}} \cdot s_{\text{calc.}} = 1,96 \cdot 2,80 \cdot 10^{-2} = 0,0549$$

jează seria de măsurători într-un șir crescător și apoi se calculează distanța de la observația dubioasă X_d pînă la observația cea mai apropiată X_{d-1} , după care se împarte această distanță prin întreg intervalul $(X_n - X_1)$, adică:

$$Q = \frac{X_d - X_{d-1}}{X_n - X_1}$$

Dacă valoarea Q astfel obținută depășește valoarea tabelară Q_p (tabelul anexă II [6]), atunci valoarea X_d va fi eliminată cu probabilitatea $P\%$. Pentru a vedea dacă valorile următoare care se abat cel mai mult se elimină, se repetă procedeul de mai sus pînă la îndeplinirea condiției $Q \leq Q_p$.

Acest criteriu este statistic corect, în plus el posedă avantajul simplității față de alte criterii pentru eliminare, chiar dacă este mai puțin eficient în unele cazuri. Aplicarea acestui criteriu la grupe cu numere mici de măsurători (3—5) nu permite eliminarea unui rezultat dubios decît în cazurile în care discordanța este suficient de mare.

Pentru aplicarea acestui criteriu la eliminarea observațiilor dubioase din datele cuprinse în tabelul 1, vom proceda așa cum s-a constatat prin a scrie aceste date în ordinea lor crescătoare (tabelul 3). Comparînd valoarea calculată a lui $Q = 0,555$

Tabel 3

Modul de calcul al valorii Q

X_i	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,26
-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$$Q = \frac{0,26 - 0,21}{0,26 - 0,17} = 0,555$$

cu valoarea tabelară $Q_{95\%} = 0,412$ (tabelul anexă II), se constată că este mai mare și deci valoarea V_{10} este dubioasă și trebuie înlăturată de la calcularea valorii medii.

În continuare, aplicînd același procedeu de calcul pentru restul de 9 observații, se obține pentru Q valoarea de 0,250 care este mai mică decît valoarea tabelară $Q_{95\%} = 0,437$ (tabelul anexă II). Deci în acest caz se va calcula media numai cu primele 9 determinări din tabelul 3.

2.3. *Criteriul r* [7]. Acest criteriu constă în a considera variabila :

$$r = \frac{|X_i - \bar{X}|}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

unde : $s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n-1}}$, iar $x_i = \bar{X} - X_i$, care au fiecare ca distribuție marginală distri-

buția lui r cu $f = n - 2$ grade de libertate. Valoarea medie \bar{X} se calculează cu toate valorile determinărilor. Pentru valori mari ale lui n această distribuție este practic normală, astfel încît limitele lui r se apropie de cele ale distribuției normale.

Cu ajutorul datelor din tabelul anexă III [7] putem verifica dacă valorile variabilei r se află în interiorul unor limite rezonabile sau nu ; cele care sînt în afara acestor limite vor fi eliminate, deci ele nu vor lua parte la calculul final al valorii medii.

Modul de calcul al valorii r este arătat în tabelul 4. Valoarea tabelară a lui r

Tabel 4

Modul de calcul al valorii r

Nr. det. i	X_i	x_i	x_i^2	r_i	
1	0,26	-0,06	0,0036	2,22	$s = 2,80 \cdot 10^{-2}$ $s = \sqrt{\frac{n-1}{n}} \approx 2,7 \cdot 10^{-2}$
2	0,21	-0,01	0,0001	0,37	
3	0,21	-0,01	0,0001	0,37	
4	0,20	0,00	0,0000	0,00	
5	0,21	-0,01	0,0001	0,37	
6	0,19	0,01	0,0001	0,37	
7	0,18	0,02	0,0004	0,74	
8	0,17	0,03	0,0009	1,11	
9	0,18	0,02	0,0004	0,74	
10	0,19	0,01	0,0001	0,37	

$$\bar{X} = 0,20 \quad \sum x_i^2 = 0,0058$$

(tabelul anexă III) pentru $f = n - 2 = 10 - 2 = 8$ grade de libertate și un nivel de semnificație $q = 0,1$, adică o probabilitate $P = 1 - \frac{q}{2} = 0,95$ sau 95% este de 1,648, adică $r_1 = 2,22 > r_{tab} = 1,648$ și deci determinarea cu numărul de ordine 1 va fi eliminată de la calculul final al valorii medii. În continuare, se constată că valoarea determinării cu numărul de ordine 8 nu se elimină, deoarece $r_8 = 1,11 < r_{tab} = 1,647$ ($P = 95\%$, $f = 7$) și deci calculul valorii medii în final se va face fără valoarea $X_1 = 0,26$ care a fost eliminată.

2.4. *Criteriul R* [8]. Pentru a aplica acest criteriu se calculează în prealabil valoarea mărimii:

$$R = \frac{|X_d - \bar{X}|}{s}$$

unde: X_d — valoarea observației dubioase, \bar{X} — media celor $n-1$ observații, $s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-2}}$ eroarea standard a unei singure măsurători.

Dacă valoarea R este mai mare decât valoarea R_p tabelară (tabelul anexă IV [9]) pentru o anumită probabilitate $P\%$, atunci observația X_d trebuie înlăturată de la calculul final al valorii medii. Raționamentul și calculele de mai sus se repetă pînă la acea valoare a determinării pentru care este satisfăcută condiția ca $R < R_p$.

În cele ce urmează vom da un exemplu de aplicare a acestui criteriu. Calculele sînt arătate în tabelul 5.

Tabel 5

Modul de calcul al valorii R

Nr. det. i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	0,26	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,18	0,17	0,18	0,19
\bar{X}	0,193									
X_d	0,26									

$$s = 15 \cdot 10^{-3}; \quad R_1 = 4,47$$

Comparînd valoarea lui $R_1 = 4,47$ cu valoarea tabelară (tabelul anexă IV) a lui R_p care este egală cu 3,54 pentru probabilitatea de 95% se vede că $R > R_p$ și deci această măsurătoare adică $X = 0,26$ nu va lua parte la calculul valorii medii.

În continuare se va calcula valoarea lui R_8 pentru valoarea X_8 suspectă de a fi dubioasă. În acest caz repetînd raționamentele de mai sus, dar de data aceasta, evident, pentru un număr de observații $n = 9$ se capătă: $\bar{X} = 0,196$ și $s = 13,4 \cdot 10^{-3}$. $R_8 = 1,94$, iar $R_{95\%} = 3,63$, $R_8 = 1,94 < 3,63 = R_{95\%}$ și deci măsurătoarea X_8 va lua parte la calculul final al valorii medii.

2.5. *Criteriul t* [10]. Acest criteriu se mai numește criteriul Student, deoarece folosește variabila t din distribuția Student. Pentru cazul cînd numărul gradelor de libertate f tinde spre infinit, distribuția variabilei t tinde către distribuția normală. Este de notat faptul că pentru o anumită probabilitate valoarea variabilei t depinde și de numărul gradelor de libertate, $f = n - 1$, deci de numărul determinărilor.

Pentru aplicarea acestui criteriu se calculează mărimea t cu ajutorul relației:

$$t = \frac{|\bar{X}_{n-1} - X_d|}{s \sqrt{\frac{n}{n-1}}}$$

unde: \bar{X}_{n-1} — media aritmetică calculată cu restul de $n-1$ determinări adică fără determinarea dubioasă X_d , $s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X}_{n-1} - X_i)^2}{n-2}}$ — eroarea standard a unei singure măsurători.

Dacă valoarea lui t calculată cu ajutorul relației de mai sus este mai mare decât valoarea lui t_p tabelară (tabelul anexă V [11],) pentru probabilitatea $P\%$ și $f = n - 2$ grade de libertate, rezultatul dubios se va elimina de la calculul final al valorii medii. În acest caz raționamentul și calculele se aplică în continuare pentru restul de 9 determinări și așa mai departe pînă cînd este îndeplinită condiția $t < t_p$.

În tabelul 6 sînt redată rezultatele privind aplicarea criteriului t la eliminarea valorilor dubioase din datele cuprinse în tabelul 1.

Tabel 6

Modul de calcul al valorii t

Nr. det. i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	0,26	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,18	0,17	0,18	0,19
\bar{X}_{n-1}	0,193									
X_d	0,26	$s = 15 \cdot 10^{-3}$; $t = 4,24$								

Comparînd valoarea lui $t = 4,24$ calculată, cu valoarea tabelară (tabelul anexă V) a lui $t_{p,f} = 2,31$ pentru probabilitatea $P = 97,5\%$ (adică un nivel de semnificație $q = 0,05$) și $f = 10 - 2 = 8$ grade de libertate, se constată că $t > t_{p,f}$ adică valoarea $X_d = 0,26$ se va elimina de la calculul valorii medii.

Calculînd valoarea lui t în continuare pentru restul observațiilor ($n = 9$) în care valoarea $X_d = 0,17$ este presupusă a fi dubioasă, obținem: $\bar{X}_{n-1} = 0,196$, $s = 13,4 \cdot 10^{-3}$ și $t = 1,83$. Din tabelul anexă V găsim $t_{p,f} = 2,37$ ($P = 97,5\%$ adică $q = 0,05$ și $f = 9 - 2 = 7$), adică $t < t_{p,f}$ și deci această măsurătoare nu va fi eliminată de la calculul final al valorii medii.

2.6. Criteriul k [12]. Deoarece valoarea medie și abaterea standard σ a colectivității generale sînt necunoscute, se calculează valoarea medie \bar{X} și abaterea standard de selecție s a seriei de măsurători fără valoarea dubioasă X_d . Apoi se calculează valoarea mărimii:

$$k = \frac{|X_d - \bar{X}|}{s}$$

$$\text{unde } s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 2}}$$

Dacă valoarea lui k este mai mare decât valoarea tabelară k_p (tabelul anexă VI [12]), atunci observația X_d nu trebuie inclusă la calculul final al valorii medii. În cazul în care $k < k_p$, nu avem nici un temei să o considerăm dubioasă, pentru probabilitatea $P\%$ și un n egal cu numărul observațiilor fără valoarea dubioasă.

Dacă abaterea standard a colectivității este cunoscută dintr-un număr mare de măsurători anterioare, atunci nu se mai calculează abaterea standard de selecție s a unui număr de determinări. În acest caz în locul relației de mai sus se folosește relația:

$$\lambda = \frac{|X_d - \bar{X}|}{\sigma}$$

Tabel 7

Modul de calcul al valorii k

Nr. det. i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	0,26	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,18	0,17	0,18	0,19
\bar{X}	0,193									
	$s = 15 \cdot 10^{-3}; \quad k = 4,47$									

În cazul în care λ calculat este mai mare decât λ_p tabelar (tabelul anexă VI [12]), valoarea dubioasă X_d va fi eliminată de la calculul valorii medii.

După eliminarea acestei valori dubioase se repetă calculele pentru a doua măsurătoare care se abate în valoare absolută cel mai mult de la valoarea medie, și așa mai departe pînă cînd este satisfăcută condiția $k < k_p$.

În continuare se arată modul de calcul privind eliminarea valorilor dubioase din șirul de măsurători aflate în tabelul 1, iar rezultatele obținute privind aplicarea acestui criteriu sînt redată în tabelul 7. Se constată că valoarea tabelară a lui $k_p = 4,42$ (pentru o probabilitate de 95% și $n = 10 - 1 = 9$) este mai mică decât valoarea lui $k = 4,47$ calculată și deci valoarea $X_d = 0,26$ se va elimina de la calculul valorii medii.

Să vedem în continuare dacă următoarea valoare care se abate cel mai mult de la valoarea medie este sau nu o valoare dubioasă. Se calculează din nou valoarea mediei fără valoarea $X_d = 0,17$ suspectă de a fi dubioasă și se obține: $\bar{X} = 0,196$, $s = 13,4 \cdot 10^{-3}$ și $k = 1,94$. Din tabelul anexă VI se constată că $k < k_p$ ($P = 95\%$ și $n = 8$) și deci valoarea 0,17 nu va fi eliminată din șirul de măsurători și va lua parte la calcularea valorii medii.

În continuare vom face o analiză comparativă a acestor criterii care au fost aplicate la eliminarea valorilor dubioase din datele din tabelul 1. Rezultatele acestei analize sînt cuprinse în tabelul 8.

Valorile cu asterisc din tabelul 8 au fost calculate prin interpolare liniară cu ajutorul tabelelor anexa (I—VI).

Din analiza comparativă a acestor criterii se constată că cel mai sensibil este criteriul t , iar cel mai puțin sensibil este criteriul k .

Tabel 8

Compararea criteriilor

Criteriul	Probabilitatea P % maximă pentru care se elimină $X_d = 0,26$
Chauvenet	96,6*
Q	99,3*
r_i	99*
R_i	98,05*
t	99,7*
k	95,06*

Criteriul lui Chauvenet. Valorile limită ale lui hx , x/s și x/p corespunzătoare diferitelor valori ale numărului de măsurători n , pentru excluderea unei determinări dintr-un ansamblu din cauză că, în comparație cu celelalte determinări, are o influență prea mare asupra valorilor calculate

n	hx	x/s	x/p	n	hx	x/s	x/p
5	1,16	1,68	2,44	20	1,58	2,24	3,32
6	1,22	1,73	2,57	22	1,61	2,28	3,38
7	1,27	1,79	2,68	24	1,63	2,31	3,43
8	1,32	1,86	2,76	26	1,66	2,35	3,47
9	1,35	1,92	2,84	30	1,69	2,39	3,55
10	1,39	1,96	2,91	40	1,77	2,50	3,70
12	1,44	2,03	3,02	50	1,82	2,58	3,82
14	1,49	2,10	3,12	100	1,98	2,80	4,16
16	1,52	2,16	3,20	200	2,14	3,02	4,48
18	1,56	2,20	3,26	500	2,33	3,29	4,88

Tabel II

Valorile critice ale lui Q în funcție de n și P

Nr. det. n	Probabilitatea $P\%$			
	95%	98%	99%	99,5%
3	0,941	0,976	0,988	0,994
4	0,765	0,846	0,889	0,926
5	0,642	0,729	0,780	0,821
6	0,560	0,644	0,698	0,740
7	0,507	0,586	0,637	0,680
8	0,468	0,543	0,590	0,634
9	0,437	0,510	0,555	0,598
10	0,412	0,483	0,527	0,568
11	0,392	0,460	0,502	0,542
12	0,376	0,441	0,482	0,522
13	0,361	0,425	0,465	0,503
14	0,349	0,411	0,450	0,488
15	0,338	0,399	0,438	0,475
16	0,329	0,388	0,426	0,463
18	0,313	0,370	0,407	0,442
20	0,300	0,356	0,391	0,425
25	0,277	0,329	0,362	0,393
30	0,260	0,309	0,341	0,372

Tabel III

Valorile lui r pentru diferite probabilități P

Nr. grad. de libertate f	Probabilitatea $P\%$			
	95%	97,5%	99,5%	99,95%
1	1,397	1,409	1,414	1,414
2	1,559	1,645	1,715	1,730
3	1,611	1,757	1,918	1,982
4	1,731	1,814	2,051	2,178
5	1,640	1,848	2,142	2,329
6	1,644	1,871	2,208	2,447
7	1,647	1,885	2,256	2,540
8	1,648	1,895	2,294	2,616
9	1,649	1,903	2,324	2,678
10	1,649	1,910	2,348	2,730
11	1,649	1,916	2,368	2,774
12	1,649	1,920	2,385	2,812
13	1,649	1,923	2,399	2,845
14	1,649	1,926	2,412	2,874
15	1,649	1,928	2,423	2,899
16	1,649	1,931	2,432	2,921
17	1,649	1,933	2,440	2,941
18	1,649	1,935	2,447	2,959
19	1,649	1,936	2,454	2,975
20	1,649	1,937	2,460	2,990
21	1,649	1,938	2,465	3,003
22	1,648	1,949	2,470	3,015
23	1,648	1,941	2,475	3,026
24	1,648	1,941	2,479	3,037
25	1,648	1,942	2,483	3,047
26	1,648	1,943	2,487	3,056
27	1,648	1,943	2,490	3,064
28	1,648	1,944	2,492	3,071
29	1,648	1,954	2,495	3,078
30	1,648	1,954	2,498	3,085
35	1,648	1,948	2,509	3,113
40	1,648	1,949	2,518	3,134
50	1,647	1,951	2,529	3,166
60	1,646	1,953	2,537	3,186
70	1,646	1,954	2,542	3,201
120	1,646	1,957	2,556	3,237

Tabel IV

Tabel V

Valorile critice ale lui R

Nr. det. n	Probabilitatea $P\%$	
	95%	99%
3	123	31,4
4	7,71	16,27
5	5,08	9,00
6	4,34	6,85
7	3,98	5,88
8	3,77	5,33
9	3,63	4,98
10	3,54	4,75
11	3,48	4,58
11	3,42	4,45
14	3,36	4,28
16	3,32	4,17
18	3,30	4,08
20	3,28	4,02
25	3,26	3,94

Valorile t pentru diferite probabilități
 $P = P(t < t_p)$

Nr. grad. de lib. f	Probabilitatea $P\%$				
	95%	97,5%	99%	99,5%	99,95%
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,70	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	2,65
40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37

Tabel VI

Valorile k și λ a criteriului k de eliminare a valorilor dubioase

n	Probabilitatea $P\%$					
	95%		99%		99,73%	
	k	λ	k	λ	k	λ
9	4,42	2,53	7,48	3,05	11,49	3,45
10	4,31	2,57	6,99	3,08	10,26	3,48
12	4,16	2,63	6,38	3,14	8,80	3,53
15	4,03	2,71	5,88	3,22	7,68	3,57
20	3,90	2,80	5,41	3,30	6,73	3,63
25	3,84	2,87	5,14	3,35	6,25	3,68
30	3,80	2,93	5,00	3,42	5,95	3,72
40	3,75	3,01	4,82	3,50	5,56	3,76
50	3,73	3,08	4,70	3,55	5,34	3,79
100	3,76	3,29	4,48	3,70	5,07	4,03
200	3,83	3,49	4,43	3,89	4,90	4,19

BIBLIOGRAFIE

1. R. B. Dean și W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **23**, 636 (1951).
2. După M. Hetény, *Handbook of Experimental Stress Analysis*, New York, J. Wiley & Sons, Inc. 1950 p. 1053.
3. După A. G. Worthing și J. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, Ed. tehnică, București, p. 164.
4. *Ibidem*, p. 295.
5. W. J. Dixon, *Ann. Math. Stat.*, **22**, 68 (1951). După F. S. Acton, *Analysis of Straight-Line Data*, New York, J. Wiley & Sons, Inc. 1959, p. 226.
6. *Ibidem*, p. 260.
7. După N. Arley, K. R. Buch, *Introduction to the Theory of Probability and Statistics*, New York, John Wiley, 1950, p. 173.

8. F. E. Grubbs, *Ann. Math. Stat.*, **21**, 27 (1950). După F. S. Acton, *Analysis of Straight-Line Data*, New York, J. Wiley & Sons, 1959, p. 225.
9. *Ibidem*, p. 261.
10. După V. V. Nalimov, *Primenenie matematiceskoi statistiki pri analize veščestva*, Fizmatgiz, Moskva, 1960, p. 172.
11. *Ibidem*, p. 367.
12. După E. Hultsch, *Angleichsrechnung mit Anwendungen in der Physik unter besonderer Berücksichtigung der Messtechnik*, Leipzig, 1966, Akademische Verlagsgesellschaft. Geest & Portig K—G, p. 5.

К ВОПРОСУ КРИТЕРИЕВ УСТРАНЕНИЯ СОМНИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ИЗ РЯДА ОПРЕДЕЛЕНИЙ

(Резюме)

Авторы провели сравнительное исследование, касающееся применения некоторых обиходных критериев проверки сомнительных значений в ряде определений. Из этого исследования они сделали вывод, что наиболее чувствительным критерием является критерий t , за которым следуют: критерий Q , критерий r , критерий R , критерий Шовне и критерий k .

CONSIDÉRATIONS RELATIVES AUX CRITÈRES D'ÉLIMINATION DES VALEURS DOUTEUSES D'UNE SÉRIE DE DÉTERMINATIONS

(Résumé)

On a procédé à l'étude comparative relative à l'application de critères usuels de vérification des valeurs douteuses d'une série de déterminations. On a tiré de cette étude la conclusion que le critère le plus sensible est le critère t , suivi du critère Q , du critère r , du critère R , du critère Chauvenet et du critère k .

STUDIUL SEPARĂRII URANIULUI DE UNELE ELEMENTE ÎNȘOȚITOARE PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE ÎMPREGNATĂ CU SILICOWOLFRAMAT DE AMONIU

de

GHEORGHE MARCU și LETIȚIA GHIZDAVU

Datorită unor avantaje pe care le prezintă schimbătorii de ioni anorganici în separarea și concentrarea elementelor radioactive, în ultimul timp au apărut numeroase lucrări de specialitate, mai ales de folosire a lor în cromatografia pe hîrtie impregnată. Dintre aceștia, heteropolianionii și-au adus o contribuție însemnată la separarea metalelor alcaline [1—5], a produșilor de fisiune [6,8], a izotopilor radioactivi obținuți prin iradiare neutronică [6], precum și la separarea radionuclizilor naturali [7].

Smit [9] constată că selectivitatea fosfomolibdatului de amoniu pentru alcaline este superioară rășinilor schimbătoare de ioni convenționale, factorul de separare în fosfomolibdat de amoniu fiind cu mult mai mare ca în Dowex 50.

În lucrarea de față, pe baza unor rezultate obținute anterior [10], s-a urmărit comportarea cromatografică a uraniului și a unor elemente însoțitoare pe hîrtie impregnată cu silicowolframmat de amoniu în scopul obținerii unor metode simple de separare a lor.

Partea experimentală. Benzile de hirtie Whatman nr. 4 au fost impregnate prin introducere într-o soluție de acid silico-12-wolframic timp de 5 minute, apoi au fost lăsate să se usuce la temperatura camerei. După uscarea hirtiei a fost plasată într-o soluție de NH_4NO_3 timp de 15 minute, pentru a obține precipitarea pe hirtie a silicowolframmatului de amoniu. Benzile cromatografice au fost lăsate să se usuce și apoi spălate cu apă distilată timp de 30 minute. Experimental s-au folosit benzi de hirtie cu dimensiunile 2×25 cm. În vederea separării substanțele au fost depuse la start la o distanță de 1,5 cm de la capătul hirtiei, volumul soluției pipetate fiind de 1—2 μl . În cazul benzilor cu densitatea de impregnare de 0,414 mg silicowolframmat de amoniu/cm² spațiul mediu de migrare de 19—20 cm a fost realizat în 30 minute, iar în cazul benzilor cu densitatea de impregnare de 1,97 mg silicowolframmat de amoniu/cm² același spațiu mediu de migrare a fost realizat în 45 minute. Cromatografierea s-a făcut ascendent în vase închise. Elementele studiate s-au identificat radiometric, măsurind repartiția activității de-a lungul benzilor uscate din 3 în 3 mm cu un contor Geiger-Müller în cazul Cs^{134} , Sr^{90} , Y^{90} , Co^{60} , Zn^{65} , Eu^{152} , $\text{La}^{140,141}$, Fe^{56+59} , precum și chimic prin reacții de culoare în cazul U, Ni, Cu și Bi. Pentru determinarea Ni, Cu, Bi s-a folosit H_2S care dă sulfurile respective în spoturi nete, iar pentru detectarea UO_2^{+} s-a folosit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Interpretarea rezultatelor. Folosind ca eluent HClO_4 de concentrațiile 0,01; 0,03; 0,05 M, s-a urmărit dependența R_f -ului de concentrația HClO_4 pe benzi cu densitatea de impregnare de 0,414 mg/cm² pentru mai mulți cationi. Rezultatele

Tabel 1

Valorile R_f -urilor în funcție de concentrația eluentului la cromatografia pe hirtie impregnată cu silicowolfram de amoniu.

Cation	HClO_4 , M		
	0,01	0,03	0,05
$^{134}\text{Cs}^+$	0,07	0,84	0,84
UO_2^{2+}	0,32	0,44	0,60
$^{90}\text{Sr}^{2+}$	0,22	0,31	0,31
$^{60}\text{Co}^{2+}$	0,43	0,43	0,42
Ni^{2+}	0,36	0,45	0,52
Cu^{2+}	0,40	0,46	0,53
$^{65}\text{Zn}^{2+}$	0,92	0,92	0,93
$^{90}\text{Y}^{3+}$	0,90	0,88	0,82
$^{152}\text{Eu}^{3+}$	0,07	0,18	0,23
$^{140}\text{La}^{3+}$	0,14	0,18	0,21
$^{141}\text{Ce}^{3+}$	0,20	0,14	0,91
Bi^{3+}	0,90	0,80	
$^{65+59}\text{Fe}^{3+}$	0,06c	0,06c	0,10c
	0,86	0,87	0,86

c = cometă

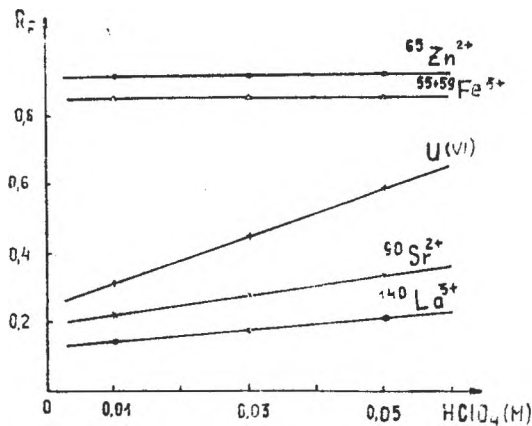


Fig. 1. Variația R_f -urilor în funcție de concentrația HClO_4 .

sînt trecute în tabelul 1. S-a constatat că în afară de Ce^{3+} care dă spoturi duble și Bi^{3+} care prezintă spoturi puțin alungite, ceilalți ioni prezintă spoturi compacte și nete.

În domeniul de concentrație 0,01–0,005 M de HClO_4 folosit în majoritatea cazurilor, se observă o dependență liniară a R_f -ului de concentrația ionilor de H^+ (fig. 1). În cazul cationilor bivalenți studiați, cu excepția Zn^{2+} , R_f -urile au o valoare medie, ceea ce dovedește că ei prezintă o comportare cromatografică asemănătoare. Ionii trivalenți prezintă valori maxime și minime ale R_f -ului. Rezultă că alegînd o concentrație corespunzătoare a eluentului folosit se pot separa pe această cale foarte bine elemente cu valențe diferite sau cu aceeași valență între ele. Totodată acestea se pot separa foarte bine și de uraniu. Astfel s-a studiat separarea următoarelor sisteme: $\text{UO}_2^{2+} - \text{Bi}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} - \text{La}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} - \text{Co}^{2+}$; $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Y}^{3+}$; $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cs}^+$ în HClO_4 0,01–0,1 M.

Experiențele cu amestecuri de $\text{UO}_2^{2+} - \text{Bi}^{3+}$ atestă posibilitatea unei bune separări a celor doi cationi în cazul eluării cu HClO_4 0,01–0,05 M. De exemplu în HClO_4 0,03 M $R_{f(\text{U})} = 0,46$, iar $R_{f(\text{Bi})} = 0,05$.

Pentru sistemul $\text{UO}_2^{2+} - \text{La}^{3+}$ se obțin de asemenea R_f -uri destul de distanțate. Pe măsură ce crește concentrația H^+ se obține o separare tot mai bună (fig. 2). Astfel în HClO_4 0,03 M, $R_{f(\text{U})} = 0,39$, iar $R_{f(\text{La})} = 0,16$. Din fig. 3 se constată că separarea $\text{UO}_2^{2+} - \text{Eu}^{3+}$ este foarte bună în tot domeniul de concentrație folosit. Totuși, separarea optimă este obținută în HClO_4 0,01 M cînd $R_{f(\text{U})} = 0,34$ iar $R_{f(\text{Eu})} = 0,07$. Pe măsură ce concentrația HClO_4 crește, puterea de separare scade.

În cazul amestecurilor de $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cs}^+$ are loc o antrenare a celor două elemente astfel încît distanța maximă obținută este $R_{f(\text{U})} = 0,6$ și $R_{f(\text{Cs})} = 0,77$ pentru HClO_4 0,03 M.

Separarea netă a elementelor din sistemul $\text{UO}_2^{2+} - \text{Co}^{2+}$ se obține numai în 0,01 M cînd $R_{f(\text{U})} = 0,33$ iar $R_{f(\text{Co})} = 0,44$. În celelalte concentrații ale HClO_4 studiate, are loc suprapunerea parțială a acestor elemente.

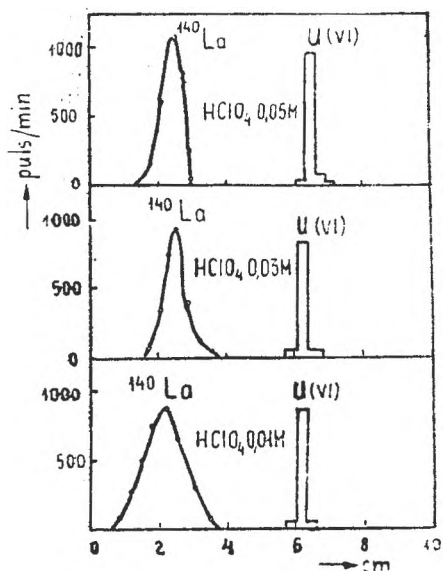


Fig. 2. Separarea La^{140} de U(VI) la irigare cu HClO_4 de diferite concentrații.

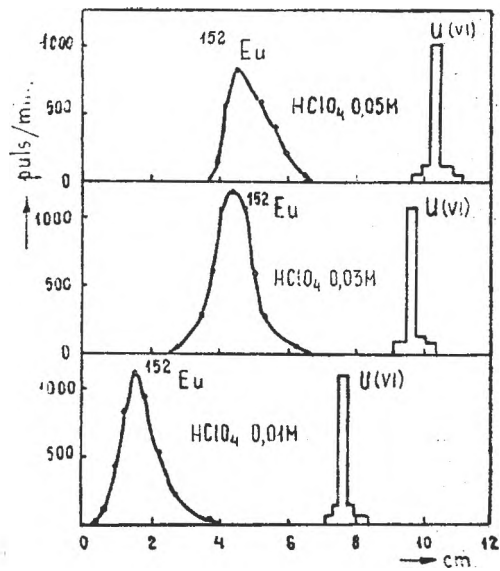


Fig. 3. Separarea Eu^{152} de U(VI) la irigare cu HClO_4 de diferite concentrații.

Din amestecul $\text{UO}_2^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Y}^{3+}$ cele trei componente pot fi separate cu rezultate bune, folosind ca eluent HClO_4 0,1 M (fig. 4), cînd $R_{f(\text{Sr})}=0,38$; $R_{f(\text{U})}=0,56$ iar $R_{f(\text{Y})}=0,96$. Menționăm că în toate cazurile, încercînd să lucrăm la concentrații mai mari de 0,1 M de HClO_4 , separările s-au dovedit a fi din ce în ce mai puțin eficiente.

Pentru a verifica influența densității de impregnare asupra R_f -urilor catio-

Tabel 2

Valorile R_f -urilor la o densitate de impregnare de 1,97 mg/cm²

HClO_4 , M	R_f		
	UO_2^{2+}	Cu^{2+}	$^{60}\text{Co}^{2+}$
0,01	0,31	0,40	0,41
0,03	0,43	0,43	0,42
0,05	0,57	0,46	0,41

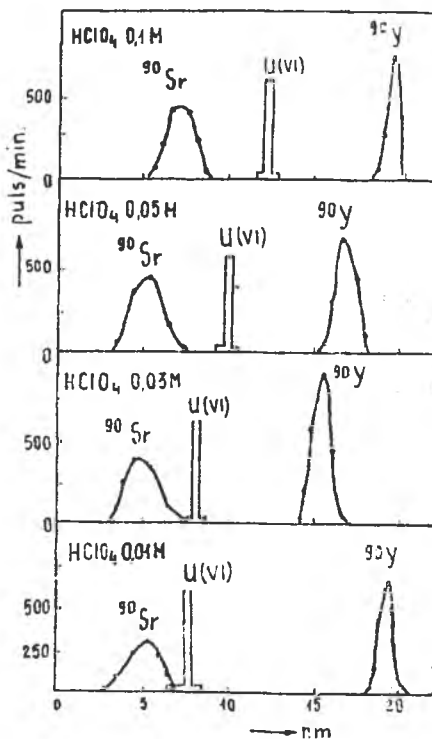


Fig. 4. Separarea Sr^{90} și Y^{90} de U(VI) la irigare cu HClO_4 de diferite concentrații.

nilor, s-au măsurat R_f -urile pentru UO_2^{2+} , Cu^{2+} și Co^{2+} și pe hîrtie impregnată cu $1,97 \text{ mg/cm}^2$. Comparînd datele din tabelul 1 cu cele din tabelul 2 se observă că diferențele între R_f -uri pentru densitățile de impregnare $0,414$ și $1,97 \text{ mg/cm}^2$ sînt neglijabile. Această comportare prezintă un deosebit avantaj, deoarece lucrînd cu densități de impregnare mici se reduce timpul de eluare, în cazul de față cu 15 minute, fără ca valorile obținute să se modifice simțitor.

Rezultatele obținute în această lucrare oferă posibilitatea ca metoda să fie folosită la analiza produșilor de fisiune, precum și a minereurilor de uraniu.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Alberti, G. Grassini, J. Chromatog., **4**, 423 (1960).
2. Shin-Nien Shen, Chu-Chun Chang, Hua Hsueh Hsueh Pao, **30**, 21 (1964); Chem. Abstr., **61**, 1239 g (1964).
3. Chu-Chun Chang, Pe-Hai-Yin, Hua Hsueh Hsueh Pao, **31**, 218 (1965); Chem. Abstr., **63**, 15526 h (1965).
4. Chu-Chun Kuo, Tien-Hsueh Cheng, Hua Hsueh Tung Pao, **4**, 247 (1965); Chem. Abstr. **63**, 17113 f (1965).
5. M. Lesigang, Microchim Acta, **34** (1964).
6. H. Schroeder, J. Chromatog., **6**, 361 (1961).
7. H. Schroeder, Radiochim. Acta, **1**, 27 (1962).
8. J. Prasilova, F. Sebesta, J. Chromatog., **14**, 555 (1964).
9. J. Van Smit, Nucleonics, **17**, 116 (1959).
10. Gh. Marcu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12** [2], 139 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ УРАНА ОТ НЕКОТОРЫХ СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПУТЁМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ, ПРОПИТАННОЙ КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫМ АММОНИЕМ

(Резюме)

Используя хроматографическую бумагу Ватман N° 4, пропитанную кремневольфрамвокислым аммонием с плотностью пропитывания $0,414 \text{ мг/см}^2$, авторы определили оптимальные условия отделения урана от Cs^{134} , Sr^{90} , Y^{90} , Co^{60} , Zn^{65} , Eu^{152} , La^{140} , Ce^{141} Fe^{55+59} , а также Ni, Cu и Bi. Элюция произведена с помощью $HClO_4$ $0,01-0,1 \text{ M}$. Одновременно, авторы исследовали зависимость между плотностью пропитывания и длительностью миграции. Данный метод можно применять при анализе продуктов расщепления урана и при анализе урановых руд.

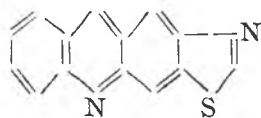
STUDY OF SEPARATION OF URANIUM FROM SOME ACCOMPANYING ELEMENTS BY CHROMATOGRAPHY ON PAPER IMPREGNATED WITH AMMONIUM SILICOTUNGSTATE

(Summary)

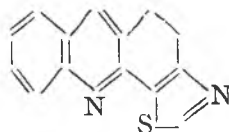
Using No. 4 Whatman chromatographic paper impregnated with ammonium silicotungstate (impregnation density of 0.414 mg/cm^2) the authors determined the optimum conditions of separating uranium from Cs^{134} , Sr^{90} , Y^{90} , Co^{60} , Zn^{65} , Eu^{152} , La^{140} , Ce^{141} , Fe^{55+59} as well as from Ni, Cu and Bi. Elution was performed using $0.01-0.1 \text{ M HClO}_4$. The dependence between impregnation density and duration of migration was followed as well. The method can be applied to the analysis of the fission products of uranium and to the analysis of uranium from minerals as well.

TIAZOLOACRIDINE (I)
 Studii privind prepararea tiazoloacridonelor
 de
VALER FĂRCĂȘAN și ILEANA BALÁZS

În literatură sînt menționate doar două lucrări care au ca obiect tiazoloacridinele. *H y o z o T a n i y a m a* [1] descrie obținerea primelor substanțe din această clasă și anume a unor tiazolo-/4,5-b/-acridine (I), iar *K e m p t e r* și *M ö b i u s* [2] a doi dihidroderivați cu schelet tiazolo-/4.5-c/-acridinic (II).



I



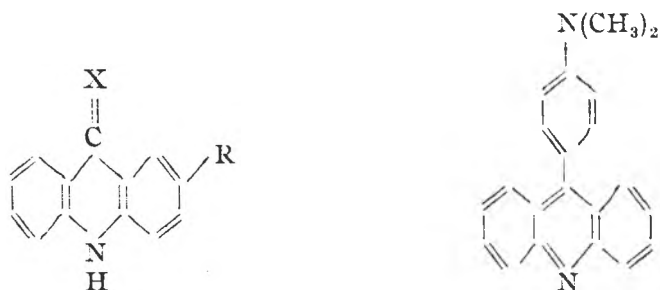
II

Avînd în vedere datele extrem de puține care există referitor la acest tip de heterocicluri, ca și interesul pe care l-ar putea prezenta din punct de vedere al acțiunii biologice, ținînd seama de coexistența în moleculă a nucleului acridinic și a celui tiazolic, care se întîlnesc într-un număr apreciabil de compuși ce interesează chimioterapia [3], am considerat justificat să întreprindem cercetări în acest domeniu.

În lucrarea de față sînt redată încercările efectuate pentru prepararea unor tiazoloacridone, aplicînd reacția *J a c o b s o n* [4], respectiv *J o u r d a n — U l l m a n n* [5], substanțe din care se poate ajunge cu ușurință la acridinele corespunzătoare.

În acest scop am făcut în prealabil unele încercări privind comportarea acridonei (III) în condițiile în care urma să lucrăm în continuare și am constatat, așa cum era de așteptat, că sub acțiunea pentasulfurii de fosfor în piridină, are loc transformarea în tioacridonă (IV). Tioacridona la rîndul ei, tratată cu fericianură de potasiu în mediu alcalin, se retransformă în acridonă, fără ca reacția să fie cantitativă.

Trecerea lui IV în III, folosind acest oxidant, este semnalată în literatură însă nu este indicat modul de lucru [6]. De asemenea am constatat că supunând acțiunii:



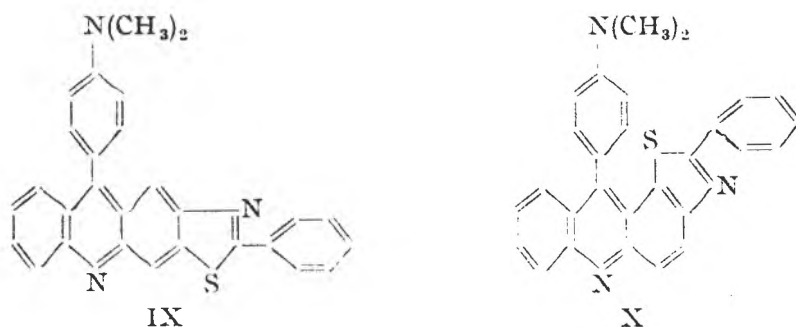
III: X=O; R=H IV: X=S; R=H

VI: X=O; R=NH₂

VII: X=O; R=NHCO-

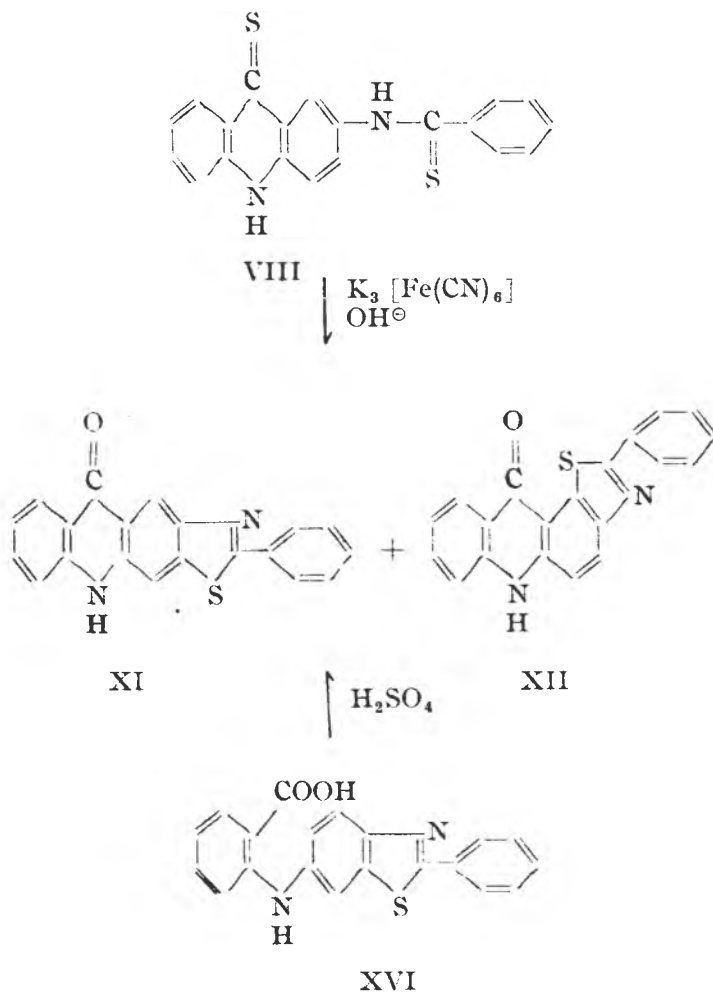
dimetilanelinei în prezența oxiclururii de fosfor tioacridona (IV), se obține cu randamente foarte bune 9-(4'-dimetilaminofenil)-acridina(V).

Cu aceste date preliminare am trecut la încercările de preparare a unei tiazoloacridone. Pentru aceasta am pornit de la 2-aminoacridonă (VI) [7], care a fost benzoilată, iar benzoilderivatul VII, prin tratare cu pentasulfură de fosfor în exces a fost transformat în 2-tiobenzoilamino-tioacridonă (VIII). Prin oxidarea lui VIII cu fericianură de potasiu s-a ajuns la o tiazoloacridonă. Din datele analitice rezultă însă că produsul de reacție conține un exces de sulf datorat, foarte probabil, prezenței unei cantități apreciabile de tiazolotioacridonă, a cărei formare nu a putut fi complet evitată, chiar dacă s-a prelungit durata reacției sau s-au folosit alți oxidanți. De fapt — așa cum s-a văzut mai sus — nici tioacridona (IV) nu se detionează complet în condițiile noastre de reacție. Având în vedere că atât III cât și IV, reacționând cu dimetilanelina în prezența oxiclururii de fosfor dau aceeași substanță, V, am transformat produsul oxidării în 4'-dimetilaminofenilderivatul corespunzător (IX sau X), care la cromatografia în strat subțire s-a dovedit a fi un produs unitar.

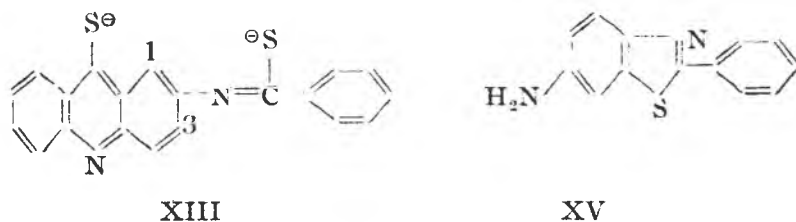


Din schema de mai jos rezultă că din VIII, prin închiderea ciclului și detionare se poate ajunge fie la substanța XI fie la substanța XII. Dintre cele două ni se pare mai probabil să se fi format XII, ținând seama de următoarele: În reacția

Jacobson închiderea ciclului presupune un atac electrofil al sulfocationului, rezultat în urma oxidării anionului tioanilidelor, care apare datorită mediului bazic în care



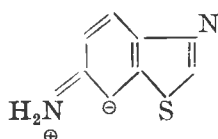
se lucrează [8]. În cazul nostru, prin dizolvare în alcalii, VIII trece sub forma redată mai jos (XIII), care corespunde unui derivat acridinic, în care pozițiile vizate sînt 1 și 3.



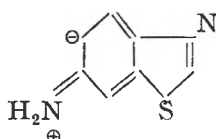
Din calculele efectuate de *L o n g u e t - H i g g i n s* și *C o u l s o n* [9], privind distribuția electronică în nucleul acridinic, rezultă că diferențele din acest punct de vedere dintre pozițiile 1 și 3 sînt mici, prima fiind totuși mai accesibilă unui atac electrofil.

Pentru a vedea dacă aplicarea metodei *J o u r d a n - U l l m a n n* [5] nu este mai avantajoasă și pentru a obține totodată date noi, care să confirme închiderea ciclului tiazolic și să vină în sprijinul formulării XII presupuse de noi pentru produsul obținut prin oxidarea lui VIII, am condensat acidul 2-clorbenzoic (XIV) cu 6-amino-2-fenil-benziazolul (XV) [16]. Acidul 2-[2'-fenilbenzoi(6')]-aminobenzoic (XVI) format, a fost trecut în tiazoloacridonă, care a fost transformată apoi în 4'-dimetilaminofenilderivatul corespunzător. Acesta s-a dovedit a fi identic din toate punctele de vedere (punct de topire, proba amestecului, spectrul electronic etc.) cu cel obținut pe cealaltă cale (IX sau X).

Așa cum este ușor de constatat și de data aceasta este posibilă formarea a două tiazoloacridone, XI respectiv XII. Închiderea ciclului acridonic, care stă la baza acestei reacții este rezultatul unui atac electrofil și în consecință va avea loc în poziția cu densitate de electroni mai mare. Din lucrările efectuate de *G r a n d o l i n i* și colab. [10], rezultă că în cazul 6-amino-benziazolului, dintre cele două structuri limită XVII și XVIII, prima este mai avantajată și deci va aduce o mai mare contribuție

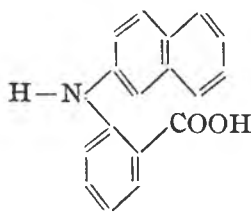


XVII

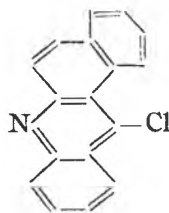


XVIII

a starea reală a moleculei, avînd în vedere că ea comportă o mai mică pierdere a aromaticității, de unde rezultă că poziția 7 este mai accesibilă unui atac electrofil. Prin aceasta se confirmă caracterul naftoidic al benziazolului. Pe lîngă aceasta, lucrările lui *B a d g e r* și colab. [11] au arătat că în cazul acidului 2-[naftoil (2')]-aminobenzoic (XIX), închiderea ciclului sub acțiunea oxiclururii de fosfor duce la derivatul angular XX. Aplicînd considerațiile de mai sus la cazul nostru, rezultă că,



XIX



XX

foarte probabil, sub acțiunea acidului sulfuric XVI s-a transformat în XII.

În concluzie, pornind de la 2-tiobenzoilamino-tioacridonă (VIII), prin oxidare cu fericianură de potasiu, sau de la acidul 2-[2'-fenil-benziazolil (6')]-aminobenzoic (XVI) prin condensare în prezența acidului sulfuric concentrat, se izolează ca produs principal aceeași tiazoloacridonă. Există motive întemeiate să se presupună că produsul obținut este 2-feniltiazolo-[5.4-a]-acridona (XII). Se impun însă cercetări în continuare pentru a putea confirma definitiv structura angulară propusă, cu

atît mai mult cu cît în lucrarea lui H y o z o T a n i y a m a [1], pentru tiazoloacridona obținută dintr-un acid 2-[benzotiazolil (6')]-aminobenzoic se admite o structură liniară, fără a fi demonstrată, după cum rezultă cel puțin din rezumatul lucrării, care ne-a fost accesibil.

Partea experimentală*. *Tioacridona (IV)*. 0,5 g III se dizolvă la cald în 7 ml piridină și la fierbere se adaugă 0,5 g pentasulfură de fosfor fin mojarată. Se menține fierberea 45 minute, ca apoi să se toarne în apă încălzită la 60°C. După două ore precipitatul depus se filtrează. Se obțin 0,5 g ($R = 93\%$) produs pur cu p.t. 272°C. În literatură se dă 266°C (275°C corectat) [6].

Oxidarea tioacridonei (IV). 0,2 g IV se dizolvă într-un amestec de 2,5 ml hidroxid de potasiu 40%, 2 ml etanol și 7 ml apă. Se încălzește la 70°C și apoi se adaugă 5 ml dintr-o soluție de fericianură de potasiu 20% încălzită la 70°C. Se menține la această temperatură 15 minute, apoi se încălzește pe baia de apă o oră și jumătate. După diluare cu apă, cca. 40 ml, se filtrează. Precipitatul se spală cu apă și se usucă. Se obțin 0,16 g substanță cu p.t. 335–337°C. În literatură pentru acridona pură se dă p.t. 350°C [12].

9-(4'-Dimetilaminofenil)-acridina (V). 0,1 g IV, 1,2 ml dimetilamină, 1 ml oxiclurură de fosfor se încălzesc pe baia de apă 2 ore. Se toarnă în 40 ml apă și după alcalinizare cu hidroxid de sodiu se antrenează cu vapori de apă excesul de dimetilamină. După răcire se filtrează obținîndu-se astfel 0,12 g ($R = 86\%$) produs brut, care după recristalizare din 10 ml alcool izoamilic se topește la 285°C, identic cu V obținut pe altă cale [13].

4-Acetilamino-nitrobenzen (XXI). 10 g 4-intranilină (XXII) se dizolvă în 100 ml acid acetic glacial și 50 ml anhidridă acetică. Se fierbe 2 ore. După răcire precipitatul se filtrează și se spală cu metanol. Se obțin 9,5 g ($R = 73\%$) substanță pură cu p.t. 216–217°C, identic cu cel dat în literatură pentru substanța obținută în alte condiții [14].

4-Amino-acetanilida (XXIII). 9,5 g XXI se suspendă în 100 ml etanol. Se aduce la fierbere, se adaugă 9 ml hidrat de hidrazină (99%), puțin nichel obținut din formiat și se fierbe 30–40 minute, după care se adaugă din nou 5 ml hidrat de hidrazină și se continuă fierberea pentru încă 30–40 minute. Se filtrează, filtratul se evaporă la sec, iar reziduu se macerează cu apă și se filtrează. Se obțin 6 g ($R = 78,5\%$) XXIII cu p.t. 162°C, identic cu cel dat în literatură pentru produsul obținut pe altă cale [15].

2-Aminoacridona (VI). S-a preparat după indicațiile din literatură [7].

2-Benzoilaminoacridona (VII). 2 g VI se suspendă în 20 ml benzen și 4 ml piridină și se tratează cu 4 ml clorură de benzoil. Se încălzește pe baia de apă o jumătate de oră sub agitare. După răcire se filtrează, precipitatul se spală cu benzen, acid clorhidric diluat și apă. Produsul obținut se recristalizează din 200 ml nitrobenzen, ajungîndu-se la 2,6 g ($R = 86\%$) substanță pură. Cristale crem greu solubile în etanol sau metanol p.t. > 350°C. Se poate recristaliza și din dimetilformamidă.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$ (314,3)	Calc. C 76,42 H 4,49 N 8,91
	Găsit C 76,80 H 4,85 N 8,68

2-Tiobenzoilamino-tioacridona (VIII). 2 g VII se suspendă în 50 ml piridină anhidră, se aduce la fierbere și se adaugă în interval de 5 minute, treptat, 4 g pentasulfură de fosfor în porțiuni mici. Se menține în fierbere liniștită o oră și jumătate, iar apoi soluția se toarnă în 400 ml apă încălzită la 60°C. După 4 ore se filtrează. Precipitatul se tratează cu 200 ml hidroxid de potasiu 10%, se aduce la 45°C, se filtrează de partea insolubilă și după răcire soluția se acidulează cu acid clorhidric 10%. Precipitatul se recristalizează din piridină apoasă (70 ml piridină și 70 ml apă), obținîndu-se 0,8 g ($R = 45\%$) ace portocalii, solubile în dimetilformamidă, recristalizabile din nitrobenzen și care se topesc la 281°C.

$C_{20}H_{14}N_2S_2$ (346,5)	Calc. C 69,33 H 4,07 S 18,51
	Găsit C 69,37 H 3,95 S 18,11

Oxidarea 2-tiobenzoilamino-tioacridonei (VIII). *2-Feniltiazoloacridona (XI sau XII)*. 0,7 g VIII se dizolvă într-un amestec de 10 ml hidroxid de potasiu 40%, 6 ml etanol și 24 ml apă. Se încălzește la 45°C

* Punctele de topire nu sînt corectate. Spectrul în UV a fost înregistrat în cloroform cu un spectrofotometru Beckmann model DK-2A. Microanalizele și spectrele au fost efectuate în cadrul laboratoarelor Institutului de chimie al Academiei Republicii Socialiste România, Filiala Cluj.

și se adaugă treptat 20 ml dintr-o soluție 20% de fericianură de potasiu, încălzită și ea la 45°C. Se menține la această temperatură 15 minute și apoi se încălzește o oră și jumătate pe baia de apă agitându-se cit mai des. Se lasă să se răcească treptat, se filtrează iar precipitatul se spală bine cu apă. Se ajunge astfel la 0,63 g ($R = 90\%$) produs brut, care se recrystalizează din nitrobenzen sau pirdină apoasă. Substanța se solvă puțin în acetonă, acid acetic glacial și clorofom, foarte greu în eter, xilen sau etanol. E solubilă în dimetilformamidă. P.t. > 350°C.

$C_{20}H_{12}N_2OS$ (328,4) Calc. N 8,53 S 9,77

Găsit N 8,60 S 12,74

6-Amino-2-fenil-benziazol (XV). Pornind de la 0,7 g 6-nitro-2-fenil-benziazol (XXIV) [16], în condițiile date la prepararea 4-aminoacetanilidei (XXIII) se ajunge la 0,4 g ($R = 65\%$) produs cu p.t. 206–207°C, identic cu cel indicat în literatură pentru XV preparat pe altă cale [16].

Acidul 2-[2'-fenilbenziazolil (6')]-aminobenzoic (XVI). 1,4 g XV, 1 g acid 2-clorbenzoic (XIV), 0,9 g carbonat de potasiu și puțin bronz de cupru se suspendă în 25 ml alcool izoamilic. Amestecul se fierbe 3 ore, după care alcoolul izoamilic este antrenat cu vaporii de apă. Restul rămas după antrenare se filtrează iar filtratul se acidulează cu acid acetic glacial când depun 1,3g ($R = 59\%$) produs brut. După recrystalizare din acid acetic glacial se obține substanța cristalină pură, solubilă în etanol, foarte greu în eter. P.t. 238°C.

$C_{20}H_{14}N_2O_2S$ (346,4) Calc. C 69,34 H 4,07 N 8,08

Găsit C 69,23 H 4,14 N 8,67

2-Feniltiazoloacridonă (XI sau XII). 0,1 g XVI se dizolvă în 0,6 ml acid sulfuric concentrat și se încălzește pe baia de apă o oră. După răcire se toarnă în apă și se adaugă amoniac pînă la neutralizare. Precipitatul galben, 0,09 g ($R = 96\%$) după filtrare și uscare se recrystalizează din dimetilformamidă și nitrobenzen. Substanța cristalină se topește peste 350°C.

$C_{20}H_{12}N_2OS$ (328,4) Calc. C 73,15 H 3,68 N 8,53 S 9,77

Găsit C 73,07 H 3,67 N 8,49 S 10,03

(4'-Dimetilaminofenil) tiazoloacridina (IX sau X). a) Pornind de la 0,3 g produs de oxidare a lui VIII și lucrind în condițiile date la prepararea lui V, s-au obținut 0,3 g ($R = 77\%$) produs brut. După recrystalizare din 10 ml dimetilformamidă, se ajunge la o substanță cristalină galbenă, solubilă în clorofom. Pentru o purificare mai avansată se dizolvă în acid clorhidric concentrat, se filtrează și din filtrat, după adăugare de apă pînă la o foarte slabă opalescență, se precipită cu amoniac. O nouă recrystalizare din dimetilformamidă duce la (4'-dimetilaminofenil) – tiazoloacridina cu p.t. 256–257°C. Spectrul în UV: λ_{max} 267,3; 311,5 m μ .

$C_{26}H_{21}N_3S$ (431,5) Calc. N 9,74

Găsit N 9,90

b) Pornind de la 0,3 g tiazoloacridonă obținută din XVI și lucrind în aceleași condiții, se ajunge la 0,2 g ($R = 51\%$) produs brut, care după purificare și recrystalizare din 5 ml dimetilformamidă se topește la 256–257°C. Spectrul în UV: λ 267,3; 311,6 m μ .

$C_{26}H_{21}N_3S$ (431,5) Calc. N 9,74

Găsit N 10,21

Proba amestecului cu produsul obținut mai sus (punctul a) nu dă depresiune.

BIBLIOGRAFIE

1. Hyozo Taniyama, J. Pharm. Soc. Japan., **67**, 4 (1947) via Chem. Abstr. **45**, 9529 d (1951).
2. G. Kempter și G. Möblus, J. prakt. Chem., **34**, 298 (1966).
3. W. A. Sexton, *Chemische Konstitution und biologische Wirkung*, Verlag Chemie, 1958, pp. 40, 205, 287 ș.a.
4. P. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges., **19**, 1067 (1886).
5. F. Jourdan, Ber. dtsh. chem. Ges., **18**, 1444 (1885). P. Ullmann și W. Bader, Liebigs Ann. Chem., **355**, 323 (1907) ș.u.

6. A. Edinger și W. Arnold, J. prakt. Chem., **64**, 182 (1901).
7. A. Albert, *The Acridines*, sec. ed., E. Arnold. Ltd, London, 1966, p. 50.
8. J. Metzger și H. Plank, Chimie et Industrie, **75**, 929 (1956).
9. H. C. Longuet-Higgins și C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1949**, 971.
10. G. Grandolini, A. Martani, A. Ricci și N. Cagnoli Bellavita, Ann. Chim. (Ital.) **58**, 91 (1968).
11. G. M. Badger, J. H. Seidler și B. Thomson, J. Chem. Soc., **1951**, 3207.
12. C. F. H. Allen și R. A. McKee, Org. Synth., **19**, 6 (1939).
13. F. Ullmann, W. Bader și H. Labhardt, Ber. dtsh. chem. Ges., **40**, 4795 (1907).
14. O. N. Witt și A. Utermann, Ber. dtsh. chem. Ges., **39**, 3901 (1906).
15. F. Sachs și M. Goldmann, Ber. dtsh. chem. Ges., **35**, 3319 (1902).
16. M. T. Bogert și O.E. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc., **44**, 832 (1922).

THIAZOLOACRIDINES (I)

Исследование получения тиазолакридонов

(Резюме)

Исходя из 2-аминоакридона (VI), через посредство бензоилпроизводного VII и 2-тиобензоламинотиакридона (VIII), авторы получили 2-фенилтиазолакридон (XI или XII). Путём дегидратации 2-/'-фенилбензтиазолил(6')аминобензойной кислоты (XVI) получено то же самое соединение. Их тождество было доказано исследованием свойств соответствующих 4'-диметиламинофенилпроизводных (IX или X). На основании некоторых данных литературы [9], [10] и [11], авторы считают, что вышеупомянутыми методами получается 2-фенил-тиазоло-(5,4-а) акридон (XII).

THIAZOLOACRIDINES (I)

Etudes relatives à la préparation des thiazoloacridones

(Résumé)

A partir de 2-aminoacridone (VI), par l'intermédiaire du benzoïl-dérivé VII et de la 2-thiobenzoïlaminotiazocridone (VIII), on a obtenu 2-phénylthiazoloacridone (XI ou XII). Par déshydratation de l'acide 2-/'-phénylbenzthiazolyle(6')aminobenzoïque (XVI), on est arrivé au même produit. Leur identité a été prouvée par l'étude des 4'-diméthylaminophényldérivés correspondants (IX ou X). Sur la base des données de la littérature [9], [10] et [11], on considère que, par les voies exposées plus haut, on obtient a 2-phénylthiazolo-/5,4-a/acridone (XII).

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XIII)

New Derivatives of the Dibromo-bis-Dimethylglyoximato-Cobaltous (III)-Acid and the Solvolysis of the Ion $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]^-$ in Water — Dimethylformamide Mixtures

by

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI and ZOLTÁN FINTA

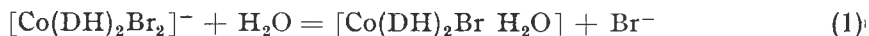
The dibromo-bis-dimethylglyoximato-cobaltous (III)-acid was prepared first by Cambi and Coriselli from cobaltous (II)-chloride, dimethylglyoxime and fuming hydrobromic acid [1]. Later, an improved method was proposed by A b l o v et al. [2], consisting in oxidation of a mixture of cobaltous (II) bromide and dimethylglyoxime by means of perhydrol in ethanolic solutions.

Simple salts of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]^-$ with metals have not been reported. The dibenzylammonium salt $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ has been obtained and characterized by Cambi and Coriselli and the not well defined salts $\text{CoBr}_2(\text{DH})$ (dipyridyl) $_{2.25} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$. o-phenantroline have been prepared by P a g l i a [3].

This monobasic complex acid easily forms binary complex salts with bis-dioximato-diamine-cobaltous(III) complexes: $[\text{Co}(\text{dioxime})_2(\text{amine})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$. Thus, A b l o v and S y r z o v a [4] obtained a lot of beautifully crystallized, dark brown salts of the type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]$ $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$, where amine stands for NH_3 , aniline, o-, p-toluidine, p-Cl-, p-Br-, p-I-aniline

The acid $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ is lightly soluble in dimethylformamide (DMFA) and it is soluble in water and in water alcohol mixtures. Its solubility in these solvents is much larger than the solubility of the analogous α -benzyldioxime derivative $\text{H}[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{Br}_2]$ [5].

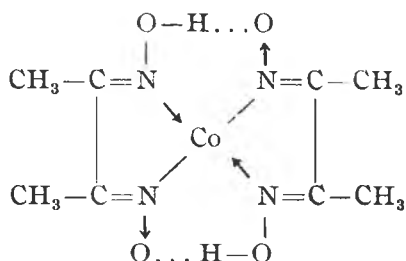
The solutions of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ acid are not stable: a ligand exchange process takes place in them. Thus in aqueous solutions the following two reactions occur:



These hydrolysis processes were studied only by S y c h e v and A b l o v [6]. The authors have measured the free Br^- ion concentration and on the basis of their experimental data showed that reaction (1) is followed by reaction (2). They have determined the rate constant of reaction (1) at two temperatures and have found the approximate activation energy to be of 24.5 kcal/mole.

In the present paper we have studied the interaction of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ acid with chlorhydrates of some aromatic and heterocyclic amines, with alcaloids and with complex ions of the hexamine, monoacido-pentamine and diacido-tetramine type. By means of double exchange reactions 18 new derivatives of the above mentioned complex acid were prepared. Synthesis, analysis and appearance of these substances are given in the experimental part.

The IR spectrum of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ acid was recorded and presented in Fig. 1. A weak band is observed between 1685 and 1710 cm^{-1} , which can be attributed to the intramolecular hydrogen bonds of the $\text{Co}(\text{DH})_2$ grouping. The presence of this band in the IR spectra of bis-dimethylglyoximato-cobaltous complexes is considered by Nakahara [7] as a direct evidence for the following planar structure of the above group:



i.e. for the trans geometric configuration of the $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ and $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]^+$ type complex ions.

The valence vibration frequency $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, situated at $1620-1630\text{ cm}^{-1}$ in the spectrum of the non-co-ordinated dimethylglyoxime, is observed in our spectrogram at 1608 cm^{-1} . The two strong bands at 1074 and 1225 cm^{-1} respectively belong to N—O valence vibration, namely the first to the ionized group and the last to the non ionized N—O one of the dimethylglyoxime. The Co—N frequencies are situated in this spectrogram at 507 and 438 cm^{-1} respectively, like in the case of the classical ammonia and ethylenediamine containing complexes. The position of IR absorption bands $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ and $\nu_{\text{Co}-\text{N}}$ confirms the covalent character of the Co—ligand bonds [8].

Kinetic measurements were made in aqueous solutions and in water — dimethylformamide mixtures containing 10 per cent and 25 per cent (in volume) dimethylformamide (DMFA) respectively. Concentration of free Br^- ions was followed potentiometrically. The plot of $\lg \frac{a}{a-x}$ versus time (a stands for the initial concentration

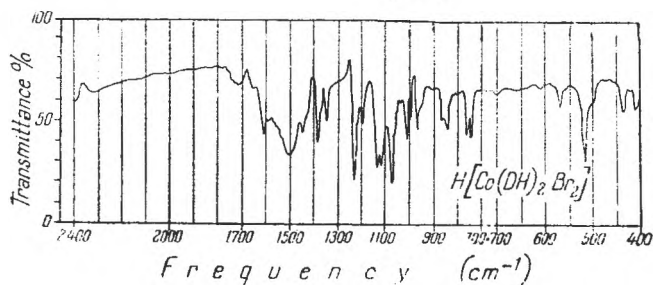


Fig. 1. IR spectrum of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ acid.

of the complex acid, x for the concentration of free Br^- ions) did not give a straight line. After a short linear portion the curve showed a considerable increase. This can be easily explained presuming that reaction (1) is followed by reaction (2). The zero time tangency of the above mentioned curve will give in this presumption a first order rate

constant of reaction (1). Our experiments showed the independence of this rate constant k_1 of the initial concentration a of the studied complex acid, i. e. reaction (1) is indeed of first order with regard to the complex acid. The average values of these rate constants, obtained graphically, are given for various temperatures and for the studied solvents in Tables 1 and 2.

Table 2

 Table 1 Rate constants k_1 in dimethylformamide — water mixtures

 Rate constants k for the reaction (1) in water

t°C	20	25	30	35	40	54	50
$k_1 \times 10^4$ s^{-1}	0.767	1.50	2.99	5.69	11.5	20.7	36.2

t°C	$k_1 \times 10^3 s^{-1}$ in DMFA	
	10 per cent	25 per cent
40	1.05	0.676
44	1.57	1.04
47	2.19	1.37
50	3.01	1.86

These rate constants were used for the determination of kinetic parameters of reaction (1). A plot of $\lg k_1$ versus $1/T$ showed a good linearity. Using the least square method the equations of these straight lines were determined and activation energy and pre-exponential factor values were obtained, according to Arrhenius equation. The corresponding kinetic parameters are given in Table 3.

The activation energy value of $E_a = 24.4$ kcal/mole, obtained in aqueous solutions is in very good agreement with the $E_a = 24.5$ kcal/mole value, given by Sychev and Ablov [6]. As seen from Table 3, both E_a and $\lg Z$ values are much influenced by the composition of the solvent. The increase of the DMFA content leads to the decrease of both activation energy and entropy. Variations are so large, that one may presume in DMFA — water mixtures the replacement of Br to occur not only by water molecules, according to reaction (1), but also by DMFA molecules:

Table 3

Activation energy and pre-exponential factor for reaction (1) and (3)

Solvent	E_a , kcal/mole	$\lg Z$
water	24.4	14.1
10 per cent DMFA	21.2	11.8
25 per cent DMFA	20.1	10.9



Since co-ordination compounds of Co(III) with DMFA in internal sphere are known [9, 10], reaction (3) seems to be real. It can be followed probably by a second step, namely



We had no possibility to follow reaction (1) and (3) separately, we could study only the sum of their effects.

Our experimental data allowed us to determine the rate constant of reaction (2) in aqueous solutions, and an apparent rate constant in water — DMFA mixtures, characterizing the sum of the two parallel processes (2) and (4).

If reactions (1) and (2) are successive first order reactions then the concentration of the different complex ions can be given by the following equations:

$$c_1 = a e^{-k_1 t}$$

$$c_2 = a \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$c_3 = a(1 - e^{-k_1 t}) - a \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

where c_1 , c_2 and c_3 stand for the concentration of the following complexes: $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br H}_2\text{O}]$ and $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ respectively, k_1 and k_2 stand for the rate constant of reactions (1) and (2), a is the initial concentration of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]^-$ and t is the time.

By using the rate constants k_1 calculated by means of the Arrhenius' equation from the kinetic parameters, given in Table 3, we calculated c_1 by means of eq. (5). If reaction (2) would not take place, the concentration of free Br^- ions would be $a - c_1$. The difference between these hypothetical values and the experimental ones represents the concentration of Br^- , formed in reaction (2), i. e. the concentration of the diaquo cation c_3 .

In order to obtain the rate constants k_2 we used a curve fitting method. These "experimental" c_3 values were plotted versus time and theoretical $c_3 - t$ curves were constructed by means of equation (7), using different k_2 values, until a satisfactory agreement was achieved. The obtained k_2 values are given in Table 4. The linear variation of $\lg k_2$ with $1/T$ allowed to determine the activation energy and the corresponding $\lg Z$ values. These kinetic parameters are given in Table 5.

Table 4

First order rate constants k_2 for the reaction (2)

t °C	$k_2 \times 10^4 \text{s}^{-1}$		
	water	DMFA 10 per cent	DMFA 25 per cent
40	3.5	3.5	3.5
44	—	6.0	5.0
45	7.0	—	—
47	—	8.0	7.0
50	40.1	12.5	9.5

Table 5

Activation energy and pre-exponential factor for reaction (2) and (4)

Solvent	E_a kcal/ mole	$\lg Z$
water	27.8	16.0
DMFA 10 per cent	24.9	14.0
DMFA 25 per cent	20.2	10.6

Reaction (2) was studied in "pure state" by Ablov and Sychev [11]. These authors followed the liberation of Br^- ions in aqueous solutions of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br H}_2\text{O}]$ obtaining the following kinetic parameters: $E_a = 27.6$ kcal/mole, $\lg Z = 16.0$. These values are practically identical with our above given experimental data. This excellent agreement pleads for the exactness of the scheme given by equations (1) and (2). These two reactions must take place consecutively and independently one from another.

The influence of DMFA is also considerable in this case. Both E_a and $\lg Z$ values highly decrease with increasing of DMFA content. Thus reaction (2) must be accompanied by the parallel analogous reaction (4) in the presence of DMFA.

In order to see if reactions (1) and (2) are reversible or not, the influence of Br^- ions was studied. Several runs were made at 40, 44, 47, and 50 °C with 10^{-3} m so-

lutions of the complex acid, containing 2×10^{-4} , 5×10^{-4} and 10^{-3} mole/l KBr respectively. The plot of $\lg \frac{a}{a-x}$ versus time gave a single curve, irrespective of the initial KBr concentration, and also for the runs without KBr. This result is illustrated by Fig. 2. Rate constants k_1 , graphically obtained from the slope of the zero time tangency of the common curve, and presented in Table 6, are in very good agreement with the constants given in Table 1. Kinetic parameters calculated from these rate constants are $E_a = 24.2$ kcal/mole and $\lg Z = 14.0$, very close to the earlier values given in Table 3.

Using the same method as before, in order to determine k_2 , the same "experimental" $c_3 - t$ curve is obtained without KBr and in the presence of various amounts of KBr. Fig. 3 shows these experimental c_3 values, together with three theoretical $c_3 - t$ curves calculated by means of equation (7), using k_2 values, indicated beside each curve. Figure 3 illustrates the used curve fitting method and at the same time shows the practical independence of the experimental $c_3 - t$ curve from the concentration of KBr. This independence means the irreversible character of both reactions (1) and (2). Even if reaction (2) would be a reversible one, in our experimental conditions the equilibrium is strongly shifted towards the formation of the diaquo complex.

Rate constants k_2 obtained in the presence of KBr are practically the same as in our earlier runs. Their values are given in Table 7.

Experimental part. Synthesis of the $H[Co(DH)_2Br_2]$ acid. 31 g of cobaltous (II)-bromide (0.1 moles of $CoBr_2 \cdot 6H_2O$) and 50 g NaBr are solved in 200 ml water. 23.2 g (0.2 moles) of fine pulverized demethylglyoxime are solved in 500-600 ml ethanol. The mixture of these solutions is oxydized by means of air bubbling, for 6-8 hours. After filtration the dark greenish brown solution is treated with 350-400 ml concentrated hydrogenbromide solution. After a standing of 15-20 minutes the separated sparkling silky olive green crystalline mass is filtered, washed with ice water and dried on air. Yield 75 per cent.

Table 6

Rate constants k_1 in aqueous solutions in the presence of KBr

$t^\circ C$	40	44	47	50
$k_1 \times 10^3 s^{-1}$	1.11	1.84	2.68	3.68

Table 7

Rate constants k_2 in presence of KBr

$t^\circ C$	$k_2 \times 10^4 s^{-1}$
40	3.5
44	7.0
47	9.0
50	10.4

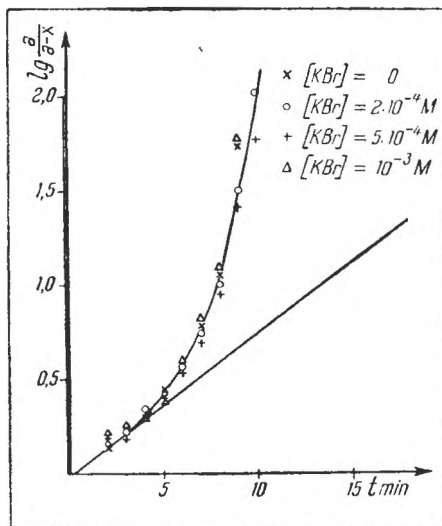


Fig. 2. Determination of the rate constant k_1 at $47^\circ C$ in aqueous solution in the presence of different amounts of KBr.

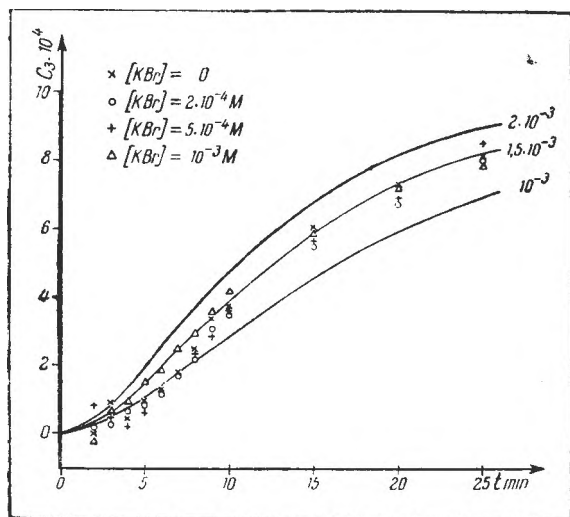


Fig. 3. Determination of the rate constant k_2 at 50°C in aqueous solution in the presence of different amounts of KBr. Full lines are theoretical curves, calculated with k_2 values indicated beside the corresponding curve

The studied complex acid was observed to form no little soluble derivatives with hexamine and monoacido-pentamine type salts as $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CINH}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl aniline}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl benzylamine}]\text{Cl}_2$. Double exchange reactions are not given even by some diacido-tetramine type complexes as $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ and $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$. Only a few salts were obtained with ethylenediamine containing diacido-tetramine type complexes. The prepared new derivatives of this type are included in Table 8, too.

Bis-dioximato-diamine-cobaltous (III) salts of $[\text{Co}(\text{dioxime})_2(\text{amine})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ type. These compounds can be synthesized by mixing a solution of 10 m-moles of $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ in 10 ml DMFA with a solution of 10 m-moles of $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]$ acetate or of 10 m-moles of $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2]$ acetate in 100 ml ethanol, 70 per cent. The necessary $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]$ acetate and $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2]$ acetate are obtained [12] by bubbling air through a mixture of cobaltous (II) acetate, dimethylglyoxime (or nioxime = 1,2-cyclonhexanediondioxime) and the corresponding amine in ethanol 76–80 per cent (molar ratio 1:2:3). The separated crystalline precipitate is filtered after 15–30 minutes, then it is washed with a little diluted ethanol and it is dried on air.

Table 9 contains formulae, calculated molar weights, yields of the synthesis, characterization of the new products and analysis data.

Chemical analysis. Cobaltous was determined complexometrically with 0.01 m complexon III solution in the presence of murexid as indicator. Organic components of the complexes were previously destroyed by heating with conc. sulphuric acid and KNO_3 . The halogen content of the samples was determined by means of potentiometric titrations with 0.05 m AgNO_3 solutions, after digestion of the complex with a mixture of K_2CO_3 and Na_2CO_3 in platinum crucible.

IR spectrum. IR spectrum of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ acid was recorded with UR-10 spectrophotometer (Carl Zeiss, Jena), KBr pellet was used.

Kinetic measurements. The samples of the complex acid were dissolved in the pre-heated solvent and the obtained solution was kept in an ultrathermostat at the temperature of the run. Temperature was maintained with an accuracy of $\pm 0.1^\circ\text{C}$. The kinetics of the process was followed by measuring the concentration of the free Br^- ions. Since the argentometric determination of Br^- presents some difficulties because of the formation of little soluble silver salt of the complex the determination of Br^- was carried out by measuring the E.M.F. of the following concentration cell:

Ag/AgBr , studied solution/ KNO_3 sol./KBr, 0.01 n, AgBr/Ag .

For preparing both, the studied solution and the standard KBr solution, the same solvent (water, or water-DMFA mixtures) was used. Electrodes were prepared according to the indications of Sel-

Analysis: $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2\text{H}$ (449.9)

Calc.	Co	13.10	Br	35.52
Found		13.18		35.20

Salts of the Amine. $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ type. General method of synthesis. 10 m-moles of amine is treated with 1 ml of conc. hydrobromic acid and the obtained amine bromohydrate is solved in 60–80 ml water. 3 m-moles of $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ (i.e. 1.4 g) are solved in 10 ml dimethylformamide. After mixing the above mentioned solutions a crystalline product is formed in 15–20 minutes, the amine salt of the complex acid. Several new derivatives of this type are given in Table 8.

It is worth mentioning that aliphatic primary and secondary amines, aromatic amines, some simple heterocyclic amines as pyridine, quinoline etc. give no crystalline precipitates with $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$.

Cobaltous (III)-amine-derivatives. 10 m-moles of a complex salt of cobaltous (III) of the hexamine, monoacido-pentamine and diacido-tetramine type is solved in 80–100 ml water and is treated with a solution of 3 m-moles of $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ in 10 ml DMFA.

Table 8

**New derivatives of the complex acid H [Co(DH)₂Br₂] with N-bases
and with cobaltous (III) amines**

No	Formula	Mol. weight calc.	Yield (%)	Appearance	Analysis	
					Calc.	Found
1.	Oxin. H R	595.1	60	Brilliant, regular, greenish-brown prisms	Co 9.90 Br 26.85	9.66 26.30
2.	Tetramethyl-ammonium. R	523.1	35	Hexagonal, brown plates	Co 11.26	11.41
3.	Tetraethyl-ammonium. R	579.2	40	Sparkling, brown-grey fibrous prisms	Co 10.17	10.25
4.	Antipyrine. HR	638.2	50	Brown dendrites	Co 9.23	9.35
5.	Brucine. HR	844.4	30	Speer-shaped olive green crystals	Co 6.98	6.75
6.	Cinchonine. HR	744.4	15	Large greenish-brown prisms	Co 7.92	7.80
7.	1-6 [Co(en) ₂ Cl ₂]R	698.8	50	Irregular thin green needles	Co 16.90 Cl 10.14 Br 22.87	16.60 10.30 22.65
8.	1-2 [Co(en) ₂ Cl ₂] R	698.8	40	Brilliant greenish brown prisms	Co 16.90 Cl 10.14 Br 22.87	16.40 10.02 22.42
9.	1-6 [Co(en) ₂ Br ₂]R	787.7	45	Yellow-brown prisms	Co 14.97 Br 40.58	15.10 40.90
10.	1-2 [Co(en) ₂ (NCS) ₂]R	744.1	30	Yellow-brown prisms	Co 15.84	15.60
11.	1-6 [Co(pyridine) ₄ Cl ₂] R	895.2	65	Sparkling olive green thin plates	Co 13.16 Cl 7.92 Br 17.86	13.25 7.70 17.35

„en” = ethylenediamine: C₂H₆N₂, „R” = [Co(DH)₂Br₂]

Table 9

New binary complex salts of the type $[\text{Co}(\text{Dioxime})_2(\text{aniline})_2\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$

No.	Formula	Mol. weight calc.	Yield (%)	Appearance	Analysis	
					Calc.	Found
12.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \text{R}$	896.3	60	Yellow-brown brilliant dendrites	Co 13.15 Br 17.83	13.00 17.95
13.	$[(\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picoline})_2) \text{R}]$	924.3	65	Brilliant yellow oval plates	Co 12.75 Br 17.29	12.40 17.05
14.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-ethylamine})_2] \text{R}$	980.5	60	Brilliant aggregates of yellow-brown needles	Co 12.03 Br 16.30	12.15 16.60
15.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naphtylamine})_2] \text{R}$	1024.5	25	Sparkling reddish-brown thin prisms	Co 11.51 Br 15.60	11.35 15.10
16.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2] \text{R}$	1024.5	30	Yellow-brown plates	Co 11.51	11.28
17.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{aniline})_2] \text{R}$	976.4	45	Long thin, brown prisms	Co 12.07 Br 16.37	12.15 16.40
18.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{o-ethylamine})_2] \text{R}$	1032.5	35	Brown prisms	Co 11.42 Br 15.49	11.60 15.20
19.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\alpha\text{-naphtylamine})_2] \text{R}$	1076.5	25	Hexagonal brown brilliant prisms	Co 10.95 Br 14.85	10.76 14.20
20.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2] \text{R}$	1076.5	20	Microcrystalline brown mass	Co 10.95 Br 14.85	10.80 14.30

„DH” = $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, „NioxH” = $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$

bin and Bailar [13], with the only difference, that a less current density was used, which improved the quality of the electrodes. Silvering of the platinum electrodes was made 10 hours long, with a current density of 1 mA/cm². The formation of the AgBr layer lasted 1 hour in the same condition, i.e. current density of 1 mA/cm².

REFERENCES

1. L. Cambi and L. Coriselli, Gazz. chim. Ital., **66**, 81 (1936).
2. A. V. Ablov and N. M. Samus, Zhur. Neorg. Khim., **5**, 853(1960).
3. E. Paglia, Gazz. chim. Ital., **87**, 1133(1957).
4. A. V. Ablov and G. P. Syrzova, Izvestia Sektora Platiny, **30**, 76 (1955).
5. A. V. Ablov and G. P. Syrzova, Zhur. Neorg. Khim., **7**, 2066 (1962).
6. A. Ia. Sychev and A. V. Ablov, Zhur. Neorg. Khim., **6**, 2288 (1961).
7. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 473 (1955).
8. H. Block, Trans. Faraday Soc., **55**, 867 (1959).
9. W. R. Fitzgerald and D. W. Watts, Austral. J. Chem., **19**, 935 (1966).
10. I. R. Lantzke and D. W. Watts, Austral. J. Chem., **19**, 949 (1966).
11. A. V. Ablov and A. Ia. Sychev, Zhur. Neorg. Khim., **4**, 2485 (1959).
12. R. Ripan, Cs. Várhelyi and L. Szotyory, Z. anorg. Chem., **357**, 147 (1968).
13. J. Selbin and J. C. Bailar jr., J. A. Chem. Soc. **79**, 4285 (1957).

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE A
COMPLECȘILOR (XIII)

Noi derivați ai acidului dibromo-bis-dimetilglioxtimato-cobalt (III) și solvoliza ionului [Co(DH)₂Br₂]⁻ în amestecuri de apă și dimetilformamidă

(R e z u m a t)

S-au preparat 18 săruri noi ale acidului H[Co(DH)₂Br₂]. S-a înregistrat și s-a discutat spectrul IR al aceluiași acid. S-a studiat cinetica solvolizei ionului [Co(DH)₂Br₂]⁻ în apă și în amestecuri de apă și dimetilformamidă, conținând 10, respectiv 25% dimetilformamidă. S-au determinat constantele de viteză ale reacțiilor succesive (1) și (2) și s-au calculat valorile de energie de activare și cele ale factorului preexponențial din ecuația lui Arrhenius. Pentru interpretarea rezultatelor experimentale se presupune intrarea dimetilformamidei în sfera interioară de coordinare a complexului.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XIII)

Новые производные дибромобис-диметилглиоксиматокобальтовой кислоты и сольволиз иона [CO(DH)₂Br₂]⁻ в смесях воды и диметилформамида

(Р е з ю м е)

Получено 18 новых солей H[CO(DH)₂Br₂] кислоты. Зарегистрирован и обсуждён ИК спектр той же кислоты. Изучена кинетика сольволиза иона [CO(DH)₂Br₂]⁻ в воде и в смесях воды и диметилформамида 10%, соответственно 25%. Определены постоянные скорости последовательных реакций (1) и (2) и вычислены значения энергии активации и предэкспоненциального фактора уравнения Аррениуса. Для интерпретации экспериментальных результатов предполагается вход диметилформамида во внутреннюю сферу координации комплекса.



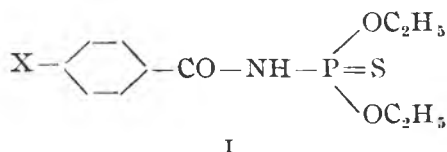
MO-STUDY OF HAMMETT'S REACTION CONSTANT FOR THE ACID DISSOCIATION OF SOME N-SUBSTITUTED BENZOYLAMIDES

by

OSSI HOROWITZ and IOAN ZSAKÓ

A large number of attempts have been made in order to calculate Hammett's constants for different reactions by means of the MO-method [1]. In our earlier paper [2] a relatively good agreement was achieved between experimental reaction constant ρ and the calculated one in the case of protonization of substituted phenylthiazolecarboxylic acids, using the MO-method in its simplest form, in Hückel's approximation.

In the present paper similar calculations were performed for the protonization of the O,O-diethyl esters of aroylamidothiophosphoric acids I



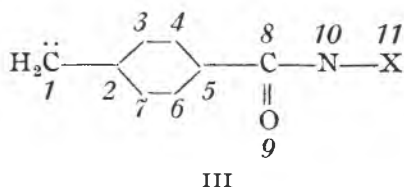
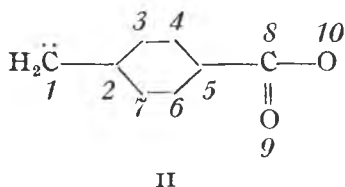
The acidity constants of these compounds, corresponding to the protonization of the amidic hydrogen, were experimentally determined in ethanol-water mixtures for X = CH₃, H, Cl and NO₂ [3]. By using the general equation, proposed by us [4], which relates Hammett's and Ismailoff's equations, the following Hammett type equation was found for the dissociation of compounds I in aqueous solutions:

$$\text{pK} = 8.39 - 1.7 \sigma \quad \text{i.e.} \quad \rho = 1.7 \quad (1)$$

In Jaffe's approach [5] ρ can be calculated as the ratio between the π -electronic charge density variation at the reaction centre in the model representing the studied reaction series, Δq , and the similar variation in the standard series model (the model of substituted benzoic acids), Δq_{st} at the same perturbation applied to the system:

$$\rho = \frac{\Delta q}{\Delta q_{st}} \quad (2)$$

For the MO calculations the following models were used:



model II for the standard series, i.e. for the substituted benzoic acids, and model III for the studied compounds I. In both cases, the substitute 1 has been represented by the negative methylene group which is the basic (unperturbed) model for a monoatomic substitute, contributing with one p_z -like orbital and with two electrons to the π -edifice [6].

For the heteroatoms and their bonds the following parameters (suggested by Streitwieser [7]) were used:

$$\begin{array}{ll} h_{\dot{o}} = 1 \text{ (carbonyl)} & k_{C=O} = 1 \\ h_{\ddot{o}} = 2 \text{ (carbonyl)} & k_{C-O} = 0.8 \\ h_{\ddot{N}} = 1.5 & k_{C-N} = 0.8 \end{array}$$

The points stand for the number of electrons with which the corresponding atom contributes to the conjugated system. The integrals used in the MO-LCAO method (Hückel's approximation) for heteroatoms, are defined (using the above parameters) by the relations:

$$\text{Coulomb integrals} \quad \alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (3)$$

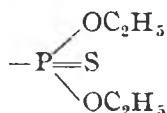
$$\text{bond integrals} \quad \beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC} \quad (4)$$

where α_C stands for the Coulomb integral of an "aromatic" carbon atom, and β_{CC} for the "aromatic" C-C bond integral. In the following, the energies will be expressed in β_{CC} units, taking as origin of the scale the α_C -value; hence $\alpha_C = 0$, $\beta_{CC} = 1$, $\alpha_X = h_X$ and $\beta_{CX} = k_{CX}$.

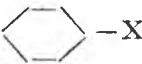
The perturbation applied to the system consists in varying the Coulomb integral of atom 1 from the $\alpha_1 = 0$ value to $\alpha_1 = 1$. The π -electron density variation brought about by this perturbation has been studied at the atoms 10(II) and 10(III) respectively. Reaction constant was calculated according to eq. (2)

$$\rho = \frac{\Delta q_{10(\text{III})}}{\Delta q_{10(\text{II})}}$$

The main difficulty is to represent in the model the group



In this purpose the heteroatom model [8] was used, by assuming the whole group to behave as a single atom and to introduce no electrons into the π -system. A

similar procedure was used by Sahini et al [8] in their study of spectral transitions and of reactivity of benzene sulphonic acid, based on the model  -X with 6 π -electrons moving in the field of 7 atomic centres.

Now the problem of this "heteroatom" is arising. By applying a largely used procedure, the N-X bond integral was assumed to be 1, studying only the "heteroatom" Coulomb integral influence.

The Coulomb integral is often connected with the atomic electronegativities; $h > 0$ for the atoms, more electronegative than carbon, and $h < 0$ for the less electronegative ones. But we should distinguish the different valence states of the atom, the number of electrons it contributes with to the conjugated system. In Pauling's electronegativity scale [9] the values for C and P are 2.5 and 2.1 respectively; phosphorus is less electronegative than carbon, a negative h value should be assumed to it. But here, since it is not a phosphorus atom that we deal with, but a group, we need a group electronegativity to characterize it. The sulphur atom in the group shows a fair electron attraction; one may expect this group to present a weak electron attracting nature. Concerning the tendency of organophosphoric groups to attract or to repel the electrons of an aromatic nucleus, only a few researches are known, the character being expressed in terms of the σ constants of P-containing substitutes [10, 11]. Schindlbauer [11] determined the substitute constants for some P-containing groups, finding these groups to have a weak or moderate electron attracting nature.

In the following calculations, alternatively a 0 and 1 value for α was assumed and the influence of this value on the calculated ρ value was studied. The calculations were effected by the usual MO-LCAO method in Hückel's approximation, neglecting the inductive effect. By expansion of the secular determinants relating to models II and III, the characteristic equations (5) and (6) of 10-th and 11-th order respectively were obtained:

For model II:

$$(m^2 - 1) [m^8 + (3 + c)m^7 - (6.64 - 3c)m^6 - (23.64 + 5.64c)m^5 + (6.84 + 20.64c)m^4 + (48.84 + 3.20c)m^3 + (9.52 + 34.20c)m^2 - (21.48 - 7.44c)m - (2 + 10.56c)] = 0 \quad (5)$$

For model III:

$$\begin{aligned} (m^2 - 1) [& m^9 + (2.5 + b + c)m^8 + (2.5b - k^2 - 7.14 + bc + 2.5c)m^7 + \\ & + (-7.14b - 19.64 - k^2 + 2.5bc - k^2c - 6.14c)m^6 + \\ & + (-19.64b + 8k^2 + 10.34 - 6.14bc - 17.14c - k^2c)m^5 + \\ & + (10.34b + 7k^2 + 40.34 - 17.14bc + 6.20c + 7k^2c)m^4 + \\ & + (40.34b + 4.02 - 17k^2 + 6.20bc + 28.20c + 6k^2)m^3 + \\ & + (40.2b - 17.48 - 11k^2 + 28.20bc + 3.94c - 12k^2c)m^2 + \\ & + (-17.48b - 1.50 + 8k^2 + 3.94bc - 8.56c - 7k^2c)m + \\ & + (-1.5b + k^2 - 8.56bc + 4k^2c)] = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

where m stands for the ratio $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, c for the Coulomb integral of atom 1, b - for the Coulomb integral of "atom" X, k - for the N-X bond integral ($k = 1$) and ε for the MO energy.

Table 1

Energy levels and AO coefficients for the molecule II

ϵ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}
Unperturbed model ($c = 0$)										
0.0911	0.7053	0.0643	-0.3497	-0.0961	0.3410	-0.0961	-0.3497	0.2235	-0.2457	-0.0937
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0
1.1774	0.3120	0.3674	0.0600	-0.2967	-0.4093	-0.2967	0.0600	0.1112	0.6267	-0.1081
1.5463	0.2310	0.3572	0.1608	-0.1085	-0.3288	-0.1085	0.1608	-0.2919	-0.5343	0.5147
2.0847	0.2239	0.4668	0.3746	0.3142	0.2804	0.3142	0.3746	-0.0439	-0.0404	-0.4143
2.5316	0.0385	0.0975	0.1042	0.1661	0.3165	0.1661	0.1042	0.4690	0.3062	0.7058
Perturbed model ($c = 1$)										
0.5625	0.6079	-0.2659	-0.3787	0.0529	0.4085	0.0529	-0.3787	0.1240	-0.2835	-0.0690
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0
1.3068	0.3722	0.1142	-0.1115	-0.2599	-0.2281	-0.2599	-0.1115	0.2216	0.7224	-0.2558
1.6564	0.4310	0.2829	0.0188	-0.2517	-0.4358	-0.2517	0.0188	-0.2184	-0.3327	0.5084
2.1861	0.4358	0.5169	0.3471	0.2419	0.1817	0.2419	0.3471	-0.0867	-0.0731	-0.3727
2.5348	0.0807	0.1239	0.1166	0.1718	0.3189	0.1718	0.1166	0.4645	0.3027	0.6949

Table 2

Energy levels and AO coefficients for the molecule III ($b = 0$)

ϵ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}
Unperturbed ($c = 0$)											
-0.3494	0.3040	-0.1038	-0.1334	0.1528	0.0800	0.1528	-0.1334	-0.3329	0.2467	-0.2630	0.7528
0.1070	0.6809	0.0729	-0.3366	-0.1089	0.3250	-0.1089	-0.3366	0.2526	-0.2829	-0.0188	-0.1759
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
1.1803	0.3183	0.3757	0.0626	-0.3018	-0.4188	-0.3018	0.0626	0.1097	0.6085	-0.0752	-0.0637
1.5786	0.2245	0.3543	0.1674	-0.0900	-0.3095	-0.0900	0.1674	-0.3084	-0.5329	0.4445	0.2816
2.0813	0.2204	0.4588	0.3672	0.3055	0.2686	0.3055	0.3672	-0.0517	-0.0478	-0.4105	-0.1972
2.4862	0.0459	0.1141	0.1189	0.1815	0.3324	0.1815	0.1189	0.4634	0.3118	0.6349	0.2554
Perturbed ($c = 1$)											
-0.3019	0.1505	-0.1959	-0.0457	0.2098	-0.0176	0.2098	-0.0457	-0.4136	0.3177	-0.2190	0.7255
0.5659	0.6047	-0.2625	-0.3766	0.0494	0.4046	0.0494	-0.3766	0.1303	-0.3001	-0.0386	-0.0682
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
1.3195	0.3938	0.1258	-0.1139	-0.2761	-0.2504	-0.2761	-0.1139	0.2219	0.6946	-0.1892	-0.1434
1.6796	0.4126	0.2804	0.0292	-0.2314	-0.4178	-0.2314	0.0292	-0.2391	-0.3518	0.4601	0.2739
2.1802	0.4309	0.5086	0.3390	0.2304	0.1634	0.2304	0.3390	-0.1050	-0.0890	-0.3792	-0.1739
2.4908	0.1001	0.1492	0.1358	0.1890	0.3349	0.1890	0.1358	0.4563	0.3060	0.6193	0.2486

Energy levels and AO coefficients for the molecule III ($b = 1$)

ϵ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}
Unperturbed ($c = 0$)											
0.0518	0.6881	0.0356	-0.3431	-0.0534	0.3404	-0.0534	-0.3431	0.1246	-0.1314	-0.2532	0.2760
0.3499	0.2070	0.0724	-0.0908	-0.1043	0.0544	-0.1043	-0.0908	0.2270	-0.3493	0.4680	-0.7199
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
1.1853	0.3293	0.3903	0.0667	-0.3112	-0.4356	-0.3112	0.0667	0.1063	0.5735	-0.0149	-0.0803
1.6796	0.2304	0.3870	0.2098	-0.0346	-0.2679	-0.0346	0.2098	-0.3808	-0.5603	0.2358	0.3470
2.1352	0.1999	0.4268	0.3583	0.3327	0.3546	0.3327	0.3583	0.0919	0.0809	-0.2992	-0.2636
2.5992	0.0259	0.0672	0.0744	0.1263	0.2537	0.1263	0.0744	0.4071	0.2546	0.6873	0.4298
Perturbed ($c = 1$)											
0.3030	0.1915	-0.1335	-0.1160	0.0983	0.1457	0.0983	-0.1160	-0.1526	0.2190	-0.5136	0.7369
0.5797	0.5797	-0.2436	-0.3604	0.0347	0.3806	0.0347	-0.3604	0.1510	-0.3593	0.0828	-0.1970
1.0000	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
1.3435	0.4370	0.1501	-0.1176	-0.3081	-0.2963	-0.3081	-0.1176	0.2180	0.6348	-0.0569	-0.1655
1.7796	0.4035	0.3145	0.0782	-0.1754	-0.3904	-0.1754	0.0782	-0.3440	-0.4413	0.2743	0.3519
2.2199	0.4074	0.4971	0.3479	0.2755	0.2633	0.2755	0.3479	0.0337	0.0276	-0.2701	-0.2214
2.6006	0.0517	0.0828	0.0818	0.1300	0.2561	0.1300	0.0818	0.4061	0.2537	0.6829	0.4266

Table 4

Electron densities in molecule III

Position	Electron density	
	$c = 0$	$c = 1$
1	1.3995	1.7806
2	0.9882	0.8925
3,7	1.1060	1.0805
4,6	0.9708	0.9435
5	1.1414	1.0871
8	0.7388	0.6710
9	1.6681	1.6196
10	1.9105	1.9008

Table 5

Electron densities in molecule III

Position	Electron density			
	$b = 0$		$b = 1$	
	$c = 0$	$c = 1$	$c = 0$	$c = 1$
1	1.3322	1.7736	0.4900	1.7166
2	0.9908	0.8886	0.9881	0.8696
3,7	1.0882	1.0782	0.8812	1.0550
4,6	0.9748	0.9418	0.9712	0.9396
5	1.1190	1.0798	0.9095	1.0400
8	0.7766	0.6852	0.7639	0.7093
9	1.6676	0.5956	1.6725	1.5839
10	1.5506	1.5528	1.6734	1.2491
11	0.4368	0.3845	1.7986	0.8420

The roots were obtained by successive approximations (Newton-Raphson's method) with 4 decimals, determining the energy levels for the lowest MO on every model.

The energy levels and the atomic orbital coefficients in the expression of molecular orbitals for model II, unperturbed ($c=0$) and perturbed one ($c=1$), are given in Table 1. The corresponding values for model III are given in Table 2 (for $b=0$) and in Table 3 (for $b=1$).

By use of these values the π electron density (q_j) at various atoms j were calculated by means of the usual formula:

$$q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2 \quad (7)$$

(n_i is the number of electrons on the i -th level, c_{ij} the coefficient of j -th AO in the i -th MO). At every model 12 electrons were considered. The electron densities are given in Table 4 and 5.

We find the following electron charge density variations as a result of perturbation:

$$\begin{aligned} \Delta q_{10(\text{II})} &= -0.0097 \\ \Delta q_{10(\text{III})} &= -0.4243 & (b=0) \\ \Delta q_{10(\text{III})} &= +0.0022 & (b=1) \end{aligned}$$

which corresponds to ρ -values 43.7 ($b=1$), and -0.2 ($b=0$). One remarks the great sensitivity of the ρ -value towards the choosing of the α -value for the "atom" 11.

We have noticed the experimental value to be $\rho = 1.7$. If we consider possible, in first approximation, to make a linear interpolation between the former α -values, we find $\alpha = 0.04$ for the experimental ρ -value. Thus the weakly electron attracting character of group X is confirmed. One cannot attribute, of course, a special significance to this value, the method being a very rough one and having but an orientational value.

REFERENCES

1. O. Horowitz, *Studii și Cercet. Chim. Acad. R.P.R.*, **15**, 927 (1967).
2. O. Horowitz and I. Zsakó, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **13** (1), 79(1968).
3. J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi and L. Paskucz, *Monatsh*, **100**, (1969) *in press*.
4. J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi and A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1019(1966)
5. H. H. Jaffe, *J. Chim. Phys.*, **21**, 415 (1953).
6. H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 274 (1955).
7. A. Streitwieser Jr. *Molecular Orbital Theory*, J. Wiley and Sons, New-York, 1961, p. 135.
8. V. E. Sahini, C. I. Ghirva and V. P. Macovei, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 237 (1967).
9. L. Pauling *The Nature of the Chemical Bond*, 3-rd Ed. Cornell Univ. Press. 1960, p. 88.
10. H. H. Jaffe, L. D. Freedman and G. O. Doak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2209 (1953); R. W. Bott, B. F. Dowden and C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4934; G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.*, **78**, 605 (1966).
11. H. Schindlbauer, *Chem., Ber.* **100**, 3432 (1967).

STUDIUL METODEI CONSTANTEI DE REACȚIE HAMMETT PENTRU DISOCIEREA ACIDĂ
A UNOR BENZOILAMIDE N-SUBSTITUITE

(R e z u m a t)

Se aplică metoda MO-LCAO în aproximația lui Hückel la studiul constantei de reacție pentru disocierea acidă a unor benzoilamide N-substituite (I). Se discută influența alegerii integralei coulombiene a substituentului organofosforic, reprezentat prin modelul heteroatomului, asupra valorii ρ calculate. Pe baza mărimii experimentale a lui ρ se deduce o valoare a acestei integrale coulombiene, în concordanță calitativă cu intuiția chimică.

МО ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ ГАММЕТТА ДЛЯ КИСЛОТНОЙ
ДИССОЦИИИ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛАМИДОВ

(Р е з ю м е)

Применяется метод MO—LCAO в приближении Гюккеля к исследованию реакционной константы для кислотной диссоциации некоторых N-замещенных бензоиламидов (I). Обсуждается влияние выбора кулоновского интеграла органического заместителя, представленного моделью гетероатома, на вычисленное значение ρ . На основании экспериментальной величины ρ выводится значение того кулоновского интеграла, в качественном соответствии с химической интуицией.

METODE DE CARACTERIZARE A SENSIBILITĂȚII LATEXURILOR FAȚĂ DE ELECTROLIȚI

de

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

*Lucrare prezentată la I-a Conferință republicană de chimie macromoleculară, 18–21 septembrie 1968,
Iasi*

Caracterizarea sensibilității latexurilor față de electroliți este o problemă de mare importanță practică, indiferent dacă se urmărește asigurarea unei stabilități ridicate (înspumare, impregnare, încleiere, fasonare din latex) sau a unei sensibilități accentuate (prelucrare prin coagulare). Găsirea unei măsurii absolute, experimental accesibile a sensibilității latexurilor este însă — cel puțin deocamdată — o problemă în principiu nerezolvată. Drept măsură a stabilității se utilizează curent așa-numitele praguri de coagulare (PG). Ele sînt definite drept cantitatea de electrolit (exprimată de obicei în miliechivalenți pe litru de soluție) necesară pentru a provoca coagularea sau o anumită intensificare a turbidității solului într-un interval de timp oarecare. PG este o mărime arbitrară, care depinde nu numai de convențiile alese la definirea lui, dar și de concentrațiile inițiale ale componentilor, precum și de modul amestecării lor.

În lucrarea de față ne-am propus verificarea unor metode din literatură mai obiective decît PG, precum și găsirea unor metode noi cît mai adecvate atît pentru scopuri de cercetare cît și pentru determinări curente.

MATERIALE ȘI APARATURA. Drept obiect de studiu am folosit un latex Carom — copolimer al butadienei cu α -metil stiren, emulsionat cu drezinat de Na(latex C), — precum și unul de poliacrilat de etil, stabilizat cu mersolat (latex A)*. Coagularea s-a urmărit prin măsurarea creșterii în timp a densității optice cu ajutorul fotometrului Pulfrich, folosind mai multe filtre. Concentrația electroliților s-a variat respectînd constanța volumului global al probelor (24 ml) și a concentrației polimerului. Concentrația polimerului în probe a fost $5,9 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml pentru latexul A și $4,16 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml pentru latexul C.

Verificarea unor metode din literatură. *Premise.* R. E. Neiman și colaboratorii [2, 3] au propus o metodă care constă în compararea duratei primei etape a coagulării. Ea se bazează pe constatarea autorilor conform căreia curbele de coagulare (turbiditate-timp) constau din două porțiuni, una ascendentă și alta orizontală, separate prin așa-numitul punct „a”. Abscisa acestui punct

* Despre obținerea latexului vezi citatul [1].

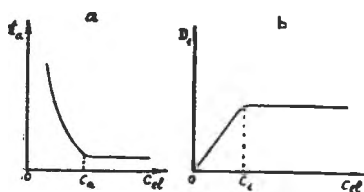


Fig. 1. Curbele reprezentative care stau la baza metodelor propuse de Neiman.

reprezintă durata primei etape a coagulării (t_a). Représentînd t_a în funcție de concentrația electrolitului se obțin curbe de tipul arătat în fig. 1 a. Ca măsură obiectivă a stabilității se propune concentrația electrolitului c_a la care t_a devine constantă și în consecință, după părerea autorilor, începe coagularea rapidă.

Drept metodă rapidă se propune reprezentarea turbidității măsurate la un minut după adăugarea electrolitului în funcție de concentrația acestuia, conform fig. 1 b. Apariția coagulării

rapide este marcată și pe asemenea curbe printr-un cot de la care curba reprezentativă devine orizontală.

Rezultate și discuții. Aplicarea metodelor sus-amintite la latexurile C și A a arătat că acestea sînt — în cazul nostru — insuficient de precise. Curbele de coagulare trasate în coordonate semilogaritmice au și aici alura semnalată de Neiman, prezentînd puncte „a” relativ nete (vezi exemplele din fig. 2 a). Abscisa acestor puncte se determină însă cu mare eroare care este mascată parțial la reprezentarea semilogaritmice. Pentru exemplificare fig. 2 b redă aceleași curbe în coordonate liniare. Ele ilustrează că micșorarea pantei are loc treptat în zona concentrațiilor de electrolit relativ mici. Aici propriu-zis nu există puncte „a”. Doar la concentrații mijlocii apar puncte „a” relativ nete, a căror abscisă scade regulat cu concentrația electrolitului. La concentrații mai mari însă — cele mai importante pentru determinarea coagulării rapide — regularitatea nu se mai păstrează (vezi fig. 3). Variația dezordonată a valorii t_a cu concentrația electrolitului în această zonă nu poate fi identificată cu o abatere în două sensuri de la valoarea constantă caracteristică coagulării rapide, deoarece în acest domeniu viteza inițială mai crește univoc cu concentrația electrolitului. Deci c_a nu corespunde începerii coagulării rapide și astfel ea poate fi folosită doar ca o măsură comparativă a stabilității față de electroliți. Chiar în această calitate precizia

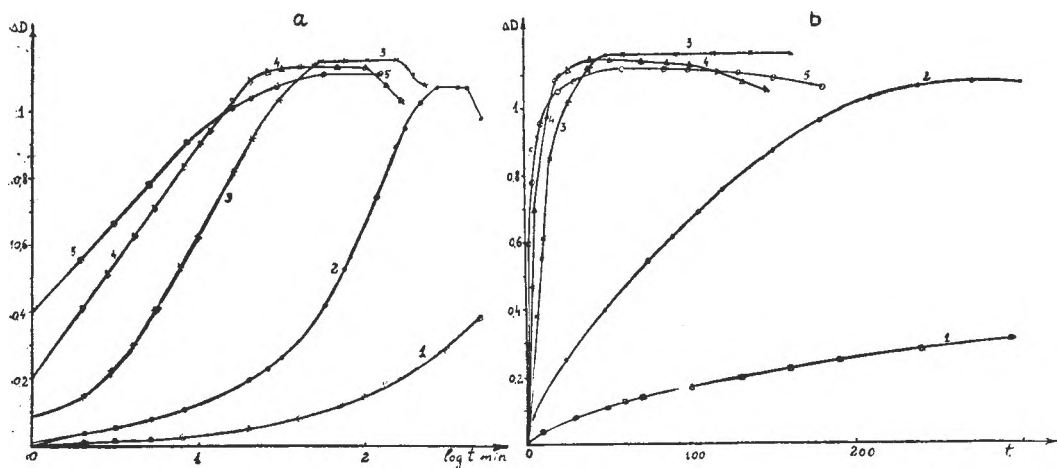


Fig. 2. Curbele de coagulare ale latexului A cu CaCl_2 în coordonate semilogaritmice — a, și liniare b. 1—16,66 mE/l; 2—20,83 mE/l; 3—25 mE/l; 4—32,32 mE/l; 5—83 mE/l

determinării ei ni s-a părut nesatisfăcătoare. Presupunem că aceasta se datorește faptului că punctului „a” în domeniul concentrațiilor de electrolit mari îi corespund creșteri de densitate optică atât de mari, încît corelația dintre valoarea ei și raza particulelor nu mai este descrisă de relația lui Teorell, respectiv Rayleigh. Considerăm că nu avem dreptul să tragem concluzii asupra mărimii particulelor din creșterea turbidității sau a densității optice decît în domeniul valorilor relativ mici ale acestora.

În consecință metoda rapidă propusă de Neiman se pare în principiu mai corectă tocmai pentru că operează cu creșterea turbidității în primul minut de coagulare. Și la aplicarea acestei metode am întîlnit însă greutăți. Curbele $D_1 = f(c)$ (vezi fig. 4) obținute de noi nu au alura simplă din fig. 1 b, ci formă de S, din care valoarea c_1 se poate determina doar cu o aproximație mare.

Metode noi. 1. Metode bazate pe studiul vitezelor inițiale. Pornind de la ideea că obiectivitatea metodelor optice este condiționată de folosirea doar a primelor porțiuni din curbele de coagulare, am urmărit variația vitezelor inițiale $v_0 = \frac{d\Delta D}{dt}$ (determinate din porțiunile inițiale liniare ale curbelor $\Delta D = f(t)$), în funcție de concentrația electrolitului adăugat. Fig. 5 redă pentru exemplificare curbele $V_0 - c_{el}$ pentru coagularea latexurilor C și A cu $CaCl_2$ și KCl. Se observă că latexul A este atît de stabil față de KCl încît nici la concentrația de saturație a acestui electrolit nu poate fi atins punctul de inflexiune al curbei de tip S.

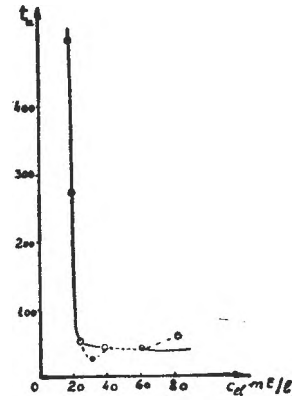


Fig. 3. Variația t_a cu concentrația electrolitului la coagularea latexului A cu $CaCl_2$.

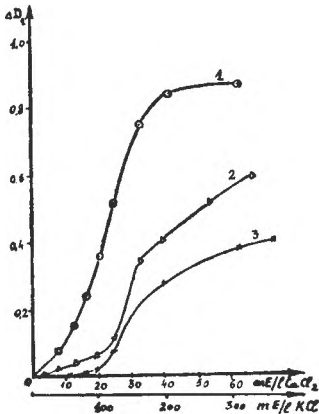


Fig. 4. Variația creșterii densității optice în primul minut cu concentrația electrolitului la coagularea latexurilor 1-C cu $CaCl_2$, 2-C cu KCl, 3-A cu $CaCl_2$.

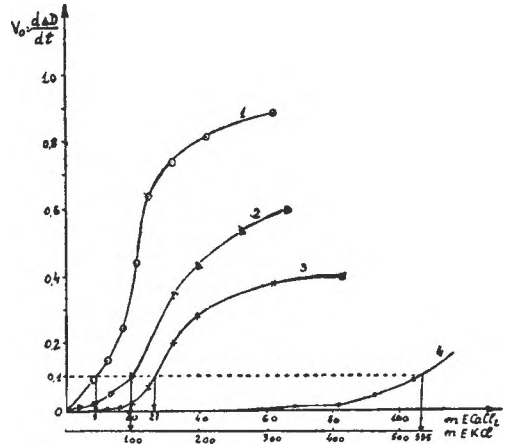


Fig. 5. Variația vitezei inițiale de coagulare cu concentrația electrolitului la coagularea latexurilor 1-C cu $CaCl_2$, 2-C cu KCl, 3-A cu $CaCl_2$, 4-A cu KCl.

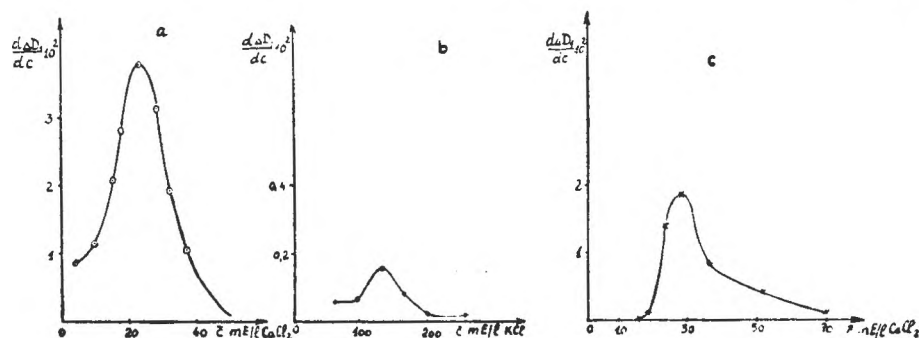
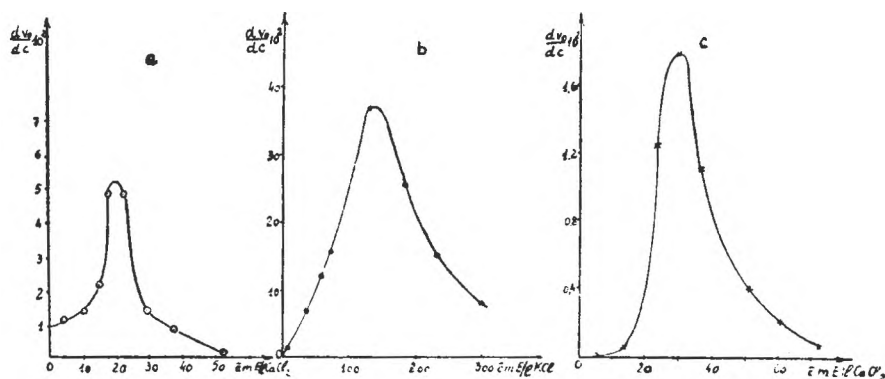


Fig. 6. Curbele diferențiale ale dependenței vitezei inițiale de concentrația electrolitului la coagularea latexurilor a—C cu CaCl_2 , b—C cu KCl , c—A cu CaCl_2 .

Fig. 7. Curbele diferențiale ale dependenței ΔD_1 de concentrația electrolitului la coagularea latexurilor a—C cu CaCl_2 , b—C cu KCl , c—A cu CaCl_2 .

Din caracterul acestor curbe rezultă că se pot alege drept măsuri ale stabilității fie concentrațiile de electrolit, care provoacă o anumită mărime a vitezei inițiale (de ex. $v_0 = 0,1$), fie cele la care curbele prezintă un punct de inflexiune, respectiv derivata lor un maxim (fig. 6).

Prima metodă are avantajul că prezintă o mare capacitate de diferențiere, totodată însă are un caracter mai empiric. Ea fixează două condiții de coagulare: durate mici (viteze inițiale) și porțiuni de electrolit mici. Cea de-a doua fixează o singură condiție — ținând cont de întregul interval al concentrației electrolitului — fiind astfel o metodă mai obiectivă, caracterizată printr-o precizie și reproductibilitate multumitoare. În schimb, pe de o parte ea presupune trasarea curbelor de coagulare pînă la concentrații de electrolit mai ridicate, pe de altă parte, la compararea coagulării diferitelor latexuri cu același electrolit, apare o nivelare față de metoda precedentă (vezi tabelul sintetic nr. 2).

O variantă rapidă a metodei punctului de inflexiune constă în reprezentarea creșterii densității optice în primul minut de coagulare ΔD_1 în locul vitezei inițiale. Abscisele punctelor de inflexiune ale curbelor $\Delta D_1 = f(c)$ coincid cu aproximație foarte bună cu cele ale curbelor $v_0 = f(c)$ (fig. 7).

2. Metode bazate pe determinarea timpului de înjumătățire. Cea mai obiectivă măsură a stabilității latexurilor ni s-a părut a fi raportul dintre timpul de înjumătățire θ' și cel corespunzător stării de astabilizare completă θ , adică coagulării rapide.

Folosind ecuația lui Smoluchovski dedusă pentru coagularea rapidă a particulelor sferice izodisperse

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{T}{\theta}} \text{ în care } \theta = \frac{3 N}{4 RT} \frac{\eta}{n_0} \text{ este timpul de înjumătățire, iar } n_0 - \text{numărul}$$

inițial de particule într-un cm^3 ;

n — numărul de particule după timpul t ;

N — numărul lui Avogadro;

η — viscozitatea mediului în poise,

găsim pentru mediu apos și temperatură ordinară

$$\theta = \frac{18,73 \cdot 10^{10}}{n_0} \text{ secunde.}$$

Calculul arată că pentru latexurile noastre:

$$A) \quad n_0 = 3,53 \cdot 10^{15} \quad \text{și } \theta = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

$$C) \quad n_0 = 4,5 \cdot 10^{15} \quad \text{și } \theta = 4,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

Pentru coagularea lentă ale aceluiași sisteme ecuația ia forma:

$$n = \frac{n_0}{1 + \varepsilon \frac{t}{\theta}} = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\theta'}}$$

θ' fiind timpul de înjumătățire al sistemului.

Chiar dacă ecuația lui Smoluchovski nu se verifică riguros din cauza polidispersității și eventualei asimetrii a particulelor și astfel θ calculat pe baza ei nu poate fi identificat cu timpul real de înjumătățire a latexului în exces mare de electrolit, el este totuși un etalon independent de condițiile alese pentru coagulare. Pe baza acestor considerente, socotim că $1/\varepsilon = \theta'/\theta$ este o măsură obiectivă deși nu absolută a stabilității latexurilor diluate.

Pentru determinarea timpului de înjumătățire θ' P. V. Mocialov [4] propune o metodă bazată pe două relații empirice. Încercînd folosirea lor în cazul latexurilor noastre am constatat că ele se verifică doar într-un interval foarte restrîns al valorilor D și t . De aceea ne-am propus găsirea unei căi mai directe și mai sigure. Pentru determinarea lui θ' din date fotometrice sau nefelometrice trebuia găsită relația dintre scăderea relativă a numărului de particule $n_r = \frac{n_0 - n}{n}$ și creșterea

relativă a densității optice $D_r = \frac{D - D_0}{D_0}$. D_r ar putea fi identificat cu n_r numai dacă

în timpul coagulării ar varia exclusiv raza particulelor. În acest caz din ecuația lui Teorell $D = kcr^3\lambda^{-2}$ ar rezulta $D/D_0 = r^3/r_0^3$. (S-a notat cu c — concentrația pondelor

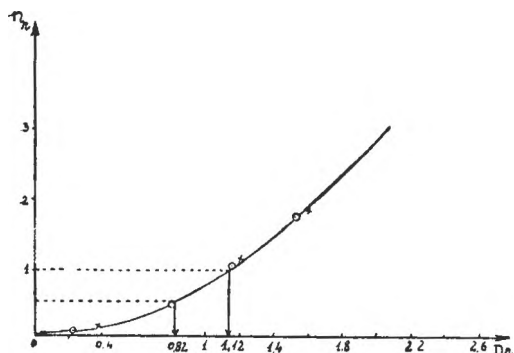


Fig. 8. Corelația dintre n_r și D_r la coagularea latexului A cu ○ — CaCl_2 și x — KCl .

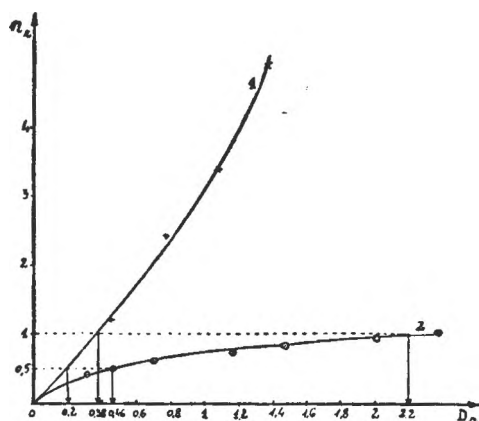


Fig. 9. Corelația dintre n_r și D_r la coagularea latexului C cu 1 — CaCl_2 2 — KCl .

rală, r — raza medie a particulelor, λ — lungimea de undă, indicele n_0 marchează starea inițială a sistemului).

În realitate exponentul z al lungimii de undă scade cu creșterea particulelor și astfel se poate scrie

$$\frac{D}{D_0} = \frac{r^3 \lambda_0^z}{r^3 \lambda^z} = \frac{n_0}{n} \lambda_0^{z_0 - z}$$

Am efectuat calculul valorilor $\lambda_0^{z_0 - z}$ pentru serii ce corespund diferitelor stări inițiale, presupunînd menținerea formei sferice compacte a particulelor în timpul coagulării. Rezultatele obținute însă nu sînt în concordanță cu datele experimentale, probabil din cauza neverificării relației lui Teorell la valori D/D_0 mari, precum și în urma particularităților de structură a coagulatelor. Am recurs atunci la găsirea unei corelații experimentale directe între D_r și n_r . În acest scop am preparat serii de probe asemănătoare cu cele folosite la trasarea curbelor de coagulare. De această dată însă am ales concentrații de electrolit relativ mici pentru ca turbiditatea sistemelor după un anumit timp de coagulare să devină practic constantă, permițînd măsurarea densității optice la toate filtrele aparatului. Pentru fiecare serie de determinări singura variabilă fiind λ , relația lui Teorell se reduce de astă dată la forma $D_r = k' \lambda^{-z}$. Cu ajutorul valorilor z determinate din tangenta unghiulară a dreptei $\log D = f(\log \lambda)$ și a diagramei $z = f(r)$ a lui Heller [5] s-au determinat razele medii corespunzătoare. Astfel s-au calculat perechi de valori $n_r - D_r$ pentru diferite grade de coagulare. Fig. 8 și 9 redau curbele reprezentative pentru cele patru cazuri de coagulare ale latexurilor A și C cu KCl și CaCl_2 .

Se observă că în timp ce la coagularea latexului de poliacrilat corelația dintre n_r și D_r — deci și structura coagulatului — este practic independentă de natura și valența ionului coagulant, la latexul de cauciuc structura coagulatului se schimbă radical o dată cu natura ionului coagulant. Această particularitate a latexului C este probabil legată de faptul că aici coagularea este consecința formării unei combinații insolubile prin interacțiunea stabilizatorului și a electrolitului (în special în cazul CaCl_2).

Tabel 1

Latex + electrolit	mE/l electrolit	θ'	θ^D	θ'/θ	θ^D/θ
A + CaCl ₂	16,66	225	190	42,5	35,8
	20,83	30	25	5,66	4,71
	25	3,7	3,3	0,697	0,6204
	32,32	1,35	1,2	0,2545	0,226
	62,5	0,82	0,78	0,1548	0,147
	83,2	0,785	0,75	0,15	0,1415
A + KCl	333	75	53	14,5	10
	408	35	20	6,6	3,78
	466	7,6	6,3	1,435	1,19
	528	3,8	3	0,717	0,566
	583	1,3	1,15	0,245	0,217
C + CaCl ₂	8,32	0,69	1	0,166	0,2405
	12,5	0,325	0,47	0,079	0,113
	16,6	0,298	0,43	0,0716	0,1035
	20,83	0,184	0,267	0,0444	0,0643
	25	0,138	0,2	0,0332	0,0482
	32,32	0,123	0,177	0,0296	0,0425
	41,66	0,113	0,163	0,0272	0,0392
	62,49	0,107	0,154	0,0258	0,0371
C + KCl	16,65	300	21	71,1	5,06
	41,6	21	5	5,06	1,2
	66,6	3,8	1,85	0,91	0,445
	100	2	1,3	0,47	0,325
	133	1,6	0,9	0,385	0,216
	166	0,54	0,36	0,13	0,0865
	200	0,377	0,246	0,0837	0,0592
	266	0,256	0,205	0,0615	0,0493
333	0,254	0,2	0,061	0,0482	

Din curbele fig. 8 și 9 se pot citi valorile D_r , care corespund pentru $n = 1$ adică înjumătățirii particulelor (sau oricărei micșorări a numărului de particule, de exemplu 0,5), iar timpul în care se atinge această valoare D_r reprezintă θ' . Tabelul 1 redă variația θ' în funcție de concentrația electrolitului pentru cele patru cazuri. Alături sînt redată și intervalele de timp θ^D în care densitatea optică crește la dublu ($D_r = 1$).

La reprezentarea grafică a valorilor θ' și θ^D în funcție de concentrația electrolitului se obțin curbe apropiate, ceea ce permite folosirea metodei timpului de înjumătățire și pentru determinări rapide. În scopuri comparative sau la determinări curente se poate renunța la trasarea curbelor de corelație $D_r - n_r$, identificînd cele două mărimi (cu condiția ca D_0 să aibă valori mici). De altfel pentru determinări comparative se poate folosi drept criteriu de stabilitate concentrația electrolitului pentru care θ^D atinge orice valoare constantă. Aceasta constituie poate cea mai rapidă metodă comparativă. În scopuri de cercetare trebuie trasată o dată pentru totdeauna curba $D_r - n_r$ pentru latexul și electrolitul în cauză.

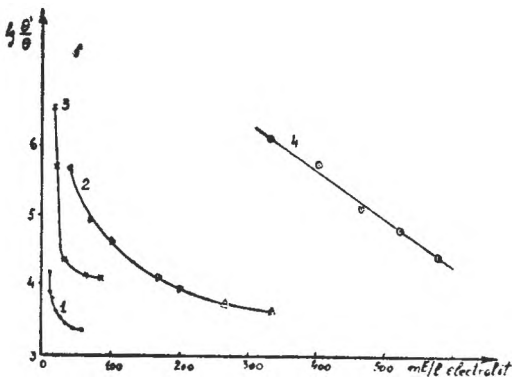


Fig. 10. Dependența factorului de stabilitate $1/\varepsilon = \theta'/\theta$ de concentrația electrolitului la coagularea latexurilor 1-C cu CaCl_2 , 2-C cu KCl , 3-A cu CaCl_2 , 4-A cu KCl .

acestea caracterizează stabilitatea într-una sau mai multe condiții fixate și astfel pot fi utilizate doar în calitate de metode comparative rapide și reproductibile. De aceea pentru scopuri de cercetare se indică trasarea curbelor $1/\varepsilon = f(c)$ prin metoda propusă.

Fig. 10 redă variația coeficientului $1/\varepsilon = \theta'/\theta$ cu concentrația electrolitului pentru cele patru cazuri studiate. S-au folosit coordonate semilogaritmice deoarece $1/\varepsilon$ variază între limite foarte îndepărtate ($2 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^6$).

Din forma acestor curbe rezultă că stabilitatea unui latex față de un electrolit nu poate fi caracterizată obiectiv cu ajutorul unui singur parametru. În acest scop se cere trasarea integrală a curbei $1/\varepsilon = f(c_{el})$.

Tabelul 2 prezintă sintetic rezultatele obținute prin metodele propuse, care folosesc o unică mărime cifrică drept măsură a stabilității (concentrația electrolitului la care D_1 , v_0 , θ' , θ^D respectiv $1/\varepsilon$ ating o anumită mărime sau prezintă un punct caracteristic). Toate

Tabel 2

Latex	Electrolit	mE/l electrolit pentru care							
		$v_0 = 0,1$	$\frac{dv_0}{dc} = \max$	$\frac{dD_1}{dc} = \max$	$\theta' = 0,5$	$\theta^D = 0,5$	$\theta' = 1$	$\theta^D = 1$	$1/\varepsilon = 2 \cdot 10^4$
A	KCl	535	~600	~600	~600	~600	~600	600	~600
	CaCl_2	27	28	28	62,5	60	46	40	30
C	KCl	100	133	133	166	157	154	125	60
	CaCl_2	9	20	23	10	12	8,3	8,3	8

BIBLIOGRAFIE

- I. Mureșan, L. Zador și V. Mlăsa, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem., **13** (2), 67 (1968).
- R. E. Neiman, A. P. Kirdeeva și O. A. Liașenco, Trudi lab. khim., V. M. S. Voronejskogo Univ. **1**, 108 (1962).
- A. P. Kirdeeva și R. E. Neiman, Trudi lab. khim. V.M.S. Voronejskogo Univ. **2**, 165(1963).
- E. M. Alexandrova și P. V. Mocialov, Kolloid. Zhur., **16**, 3 (1954).
- W. Heller, J. Chem. Phys., **14**, 565 (1946); Phys. Rev., **67**, 61 (1945).

МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЛАТЕКСОВ К ЭЛЕКТРОЛИТАМ

(Резюме)

На основании экспериментальных данных, полученных для латексов полиэтилакрилата и „Сатом”-а, предлагаются новые методы для характеристики чувствительности разбавленных латексов к электролитам.

Для исследовательских целей рекомендуется проведение кривых $\theta'/\theta = f(c_{el})$, — где θ' — время раздвоения частиц данного латекса, а θ — время раздвоения в условиях полной неустойчивости, используя прямой экспериментальный метод для определения значения θ' .

Для обычных определений предлагается ряд скоростных сравнительных методов, использующих единственную цифровую величину, как меру устойчивости. Они требуют определения концентрации электролита, для которого $\Delta D_1, v_0, \theta', \theta^D$ или θ'/θ достигают определённого значения или представляют характерную точку.

CHARACTERIZATION OF LATEX-SENSIBILITY VERSUS ELECTROLYTES

(S u m m a r y)

On the basis of the experimental data obtained for latexes of ethyl polyacrylate and of Carom new methods are suggested to characterize the sensibility of latexes versus electrolytes.

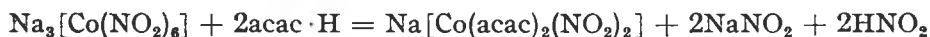
For investigation purposes the construction of the $\theta'/\theta = f(c_{el})$ curves is indicated, θ' being the half life time of the given latex particles and θ the half life time under conditions of total instability. For the determination of θ' a direct experimental method is proposed.

For current determinations a series of fast comparative methods are suggested, methods using an unique numerical value as a measure of sensibility. They require the determination of the concentration of electrolyte for which $\Delta D_1, v_0, \theta', \theta^D$ or θ'/θ have a certain value or exhibit a characteristic point.

NITRO-BIS-ACETYLACETON-AMIN-KOBALT (III)-CHELATE

CSABA VÁRHELYI und ANNA KÉZSMÁRKY

Die enolische Form des Acetylacetons: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-(\text{OH})-\text{CH}_3$ verhält sich als ein zweizähliger Ligand und bildet verschiedene Komplextypen mit dem dreiwertigen Kobalt. Werner und Mitarbeiter [1] haben $[\text{Co}(\text{en})_2\text{acac}] \text{Br}_2$ aus $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] \text{Br}_2$ und Natriumacetylacetonat erhalten. Reid und Sargeson [2] haben $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ für diese Synthese verwendet. Das Nichtelektrolyt $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ spielt eine wichtige Rolle in der organischen Katalyse und wurde von vielen Forschern mit verschiedenen physiko-chemischen Methoden untersucht [3,4]. Rosenheim und Garfunkel [5] haben beobachtet, dass bei der Wechselwirkung von Natriumhexanitrokobaltat mit Natriumacetylacetonat unter Freiwerden von NO_2 ein Komplexanion: $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ entsteht.



Das obenerwähnte Komplexanion hat eine „trans“ geometrische Konfiguration, die aus UR- und NMR-spektrophotometrische Untersuchungen hervorgeht [6]. Cotsoradis und Archer [7] haben die Kinetik der Hydrolyse von $[\text{Co}(\text{acac})(\text{NO}_2)_2]^-$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht und festgestellt, dass dieser Vorgang mit geometrischer Konfigurationsretention rasch zu $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}_2 \text{H}_2\text{O}]$ führt. Boucher und Bailar [6] haben beobachtet, dass eine der in Transstellung befindlichen Nitro-Gruppen leicht mit verschiedenen neutralen Liganden (wie z. B. heterocyclischen Monoaminen: 3,5-Lutidin, 3-Cyano-pyridin, Alkyl-pyridin-Derivaten) ausgetauscht wird. Die Bildung von Nitroammin-Nichteletrolyten: $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}_2 \text{Amin}]$ steht im Zusammenhang mit dem starken „trans“ Effekt der Nitro-Gruppe. Die Substitution des zweiten Nitro-Radikals gelingt nur in Gegenwart von Aktivkohle als Katalysator, im Falle der folgenden Aminen: Ammoniak, Pyridin, Äthylendiamin [8].

Die Wechselwirkung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ mit aliphatischen und aromatischen Aminen wurde nicht untersucht.

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ mit einer Reihe von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen, wie Alkylamine, Äthanolamine, Alkyl- und Halogensubstituierte Anilin-Derivate, Naphtylamine, Pyridin- und Chinolin-Abkömmlinge untersucht. Es wurden 10 neue Nichteletrolyte dargestellt und charakterisiert. Die spektrophotometrischen Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums, im Vergleich mit den der $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ bieten einige Angaben hinsichts der Struktur der obenerwähnten Verbindungen.

Experimenteller Teil $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ wurde aus $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ und Natriumacetylacetonat nach der Methode von Rosenheim und Garfunkel [5] erhalten. Für die Reinigung wurde das Rohprodukt im Wasser gelöst, filtriert und die Lösung nach Eiskühlung mit NaNO_2 gesättigt. Das Dinitrosalz kristallisiert sich in braunen Prismen aus.

$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Amin})\text{NO}_2]$. *Allgemeine Darstellungsmethode.* 2,3 g $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ (6 mMol) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 12–15 mMol der entsprechenden Aminen in 20–50 ml Äthanol vereinigt. Die Mischung wird mit einem Glasstab 20–25 Minuten lang gerührt. Nach 1–2 Stunden wird die ausgeschiedene Kristallmasse abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Für die Reinigung wurden die Substanzen in Alkohol gelöst und dann mit Wasser wieder ausgefällt, filtriert, und an der Luft, bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausbeuten der Synthesen, die chemischen Analysendaten und die Charakterisierung der 10 neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nichtelektrolyte vom Typ $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Amin})\text{NO}_2]$

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausb. (%)	Analyse		Charakteristik
				Ber.	Gef.	
1	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Pyridin})\text{NO}_2]$	382,1	65	Co 15,35	15,23	Rotbraune Nadeln (6)
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NO}_2$			N 7,33	7,62	
2	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\beta\text{-Picolin})\text{NO}_2]$	397,9	67	Co 14,80	14,30	Hellrote Prismen (6)
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3)\text{NO}_2$			N 7,04	7,20	
3	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{oxy-Chinolin})\text{NO}_2]$	448,1	75	Co 13,16	13,40	Kleine gelb- braune Sterne
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_4\text{ON} \cdot \text{NO}_2)$			N 6,26	6,45	
4	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Benzylamin})\text{NO}_2]$	410,1	73	Co 14,37	14,21	Hellrotbraune Nadeln
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2\text{NO}_2$			N 6,83	6,45	
5	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Anilin})\text{NO}_2]$	396,1	71	Co 14,88	14,71	Braune rhomb Prismen
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 7,07	7,06	
6	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{o-Anisidin})\text{NO}_2]$	426,1	70	Co 13,84	13,26	Rotbraune Platten
	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 6,57	6,86	
7	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{p-Äthyl-anilin})\text{NO}_2]$	424,0	60	Co 13,90	13,89	Grosse, braune Prismen
	$\text{Co}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 6,60	6,45	
8	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{m-Toluidin})\text{NO}_2]$	410,1	65	Co 14,37	14,40	Braunrote, glänzende, un- regelmässige Platten
	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 6,83	6,50	
9	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{p-Toluidin})\text{NO}_2]$	410,1	70	Co 14,37	14,50	Braune Dendryte
	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 6,83	6,60	
10	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})\text{NO}_2]$	446,3	50	Co 13,20	13,18	Rotviolette Platten
	$\text{Co}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)\text{NO}_2$			N 6,27	6,35	
11	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\beta\text{-Naphthylamin})\text{NO}_2]$	446,3	60	Co 13,20	13,45	Gelbbraune, glänzende Platten
				No 6,27	6,45	
12	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{p-Phenetidin})\text{NO}_2]$	440,1	65	Co 13,39	13,62	Braunrote Prismen
				N 6,36	6,80	

Es wurde beobachtet, dass die aliphatischen Amine, wie Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, aus der Lösung des $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ keine kristallinischen Substanzen ausscheiden.

Die Reaktionsprodukte mit einigen aromatischen Aminen, wie ortho-Toluidin, ortho-Phenetidin, ortho-Äthyl-Anilin, usw. sind ölige Massen, die auch nach 3–4 tägigem Stehenlassen nicht kristallin werden.

Die dargestellten Nichtelektrolyte lösen sich leicht in einigen polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Acetylaceton, Methyläthylketon, Dimethylformamid und Pyridin. Ihre Löslichkeit in Methanol und in Äthanol ist auch erheblich. Diese Verbindungen sind unlöslich in apolaren Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, n-Hexan und Chloroform.

Spektrophotometrische Untersuchungen. Die obenerwähnten Nichtelektrolyte sind gelbbraune Substanzen. Die Lichtabsorption der Nichtelektrolyte und der $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -salze wurde in 96 proz. Äthanol, bzw. in Wasser gemessen. Die dargestellten Kurven folgen in allen Teilen dem Beerschen Gesetz.

Das Vergleichen der Spektren der Nichtelektrolyte mit den Spektren der $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ - und $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -salze zeigt, dass die bei $340 \text{ m}\mu$ auftretende Bande ($\log \epsilon = 3,0 - 3,5$) bei allen untersuchten Verbindungen erscheint und mit der Zusammensetzung der inneren Koordinationssphäre der Komplexe nicht in Zusammenhang steht. Bei den Nichtelektrolyten erscheinen zwei anderen Bande im UV-Bereiche um $235-250 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,0 - 4,5$) und $285-290 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,0 - 4,5$). Diese Bande erscheinen nicht im Falle der $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. 2-3 wenig ausgeprägte Maxima sind von den Aminkomponenten beeinflusst.

Die Spektraldaten der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 2 und in Abb. 1-3 ersichtlich.

Tabelle 2

UV-Spektraldaten einiger Nitro-kobalt(III)-komplexen

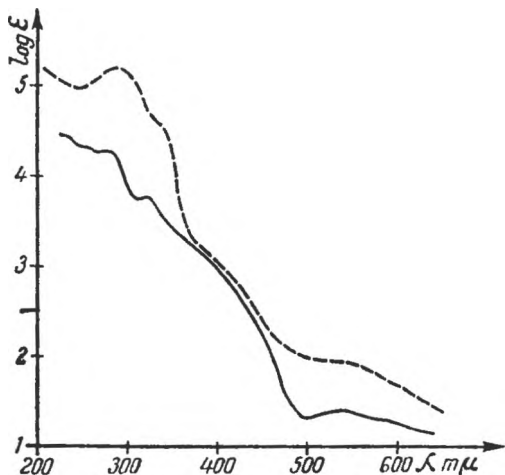
Nr.	Verbindung	$\lambda_1 \text{ m}\mu \log \epsilon_1$	$\lambda_2 \text{ m}\mu \log \epsilon_2$	$\lambda_3 \text{ m}\mu \log \epsilon_3$	$\lambda_4 \text{ m}\mu \log \epsilon_4$	$\lambda_5 \text{ m}\mu \log \epsilon_5$
1	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	530— 3,27 560	360— 3,67 370	335 3,57	300, 3,49	270 3,96
2	$\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$	500— 2,00 540	370— 3,25 390	330 3,29	300 5,13	265 _i 4,95
3	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\beta\text{-Picolin})\text{NO}_2]$	505— 2,20 520	360 _i 3,34	330 3,67	290 _i 4,16	260 4,26
4	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Pyridin})\text{NO}_2]$	505— 2,21 530	390 _i 3,13	335 3,32	288 3,86	250 _i 3,82
5	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Anilin})\text{NO}_2]$	540 2,35	380 _i 3,70	340 3,90	283 4,38	250 _i 4,15
6	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Benzylamin})\text{NO}_2]$	550 2,20	400 _i 3,60	335 3,70	285 3,60	250 3,80
7	$[\text{Co}(\text{acac})_2(0\text{-Anisidin})\text{NO}_2]$	530 2,50	390 3,20	340 _i 3,20	285 4,15	250 _i 4,10
8	$[\text{Co}(\text{acac})_2(p\text{-Äthyl-anilin})\text{NO}_2]$	540 2,30 460 _i 2,85	— —	340 3,87		250 _i 3,75
9	$[\text{Co}(\text{acac})_2(p\text{-Toluidin})\text{NO}_2]$	540 2,35 465 _i 2,90	— —	340 3,50	285 _i 3,58	236 4,30

i = Inflexionspunkt

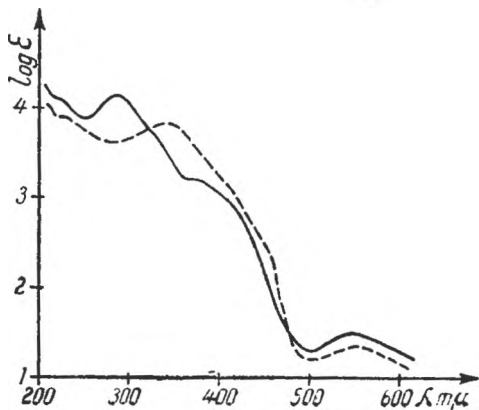
Die Ultrarotspektren einiger Nichtelektrolyte und der $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ sind in Abb. 4-7 dargestellt. Die Substanzen wurden in KBr untersucht.

In diesen Spektrogrammen wurden die Schwingungsfrequenzen der koordinierten NO_2 - und Acetylacetonatgruppen im Vergleich mit den klassischen Kobalt(III)-amminkomplexen: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$ [9, 10] und mit dem $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ -Chelat [11] untersucht.

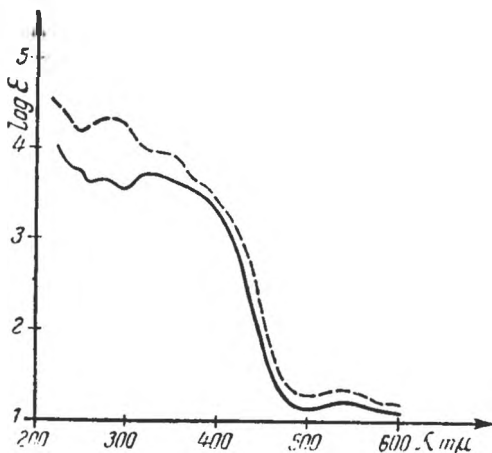
Es wurde beobachtet, dass die Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ und die Deformationsschwingungsfrequenzen $\delta_{\text{O}-\text{N}-\text{O}}$ der koordinierten Nitrogruppe bei 1418 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , bzw. bei $824-830 \text{ cm}^{-1}$, wie auch bei den anderen Nitro-Kobalt(III)-aminen erscheinen. Die Anwesenheit von 2 Acetylacetongruppen in der inneren Koordinationssphäre verursacht keine Verschiebung der obenerwähnten Schwingungsfrequenzen. Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des Acetylacetonatligandes in dem $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ treten bei 1527 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} und 934 cm^{-1} hervor. Bei den untersuchten



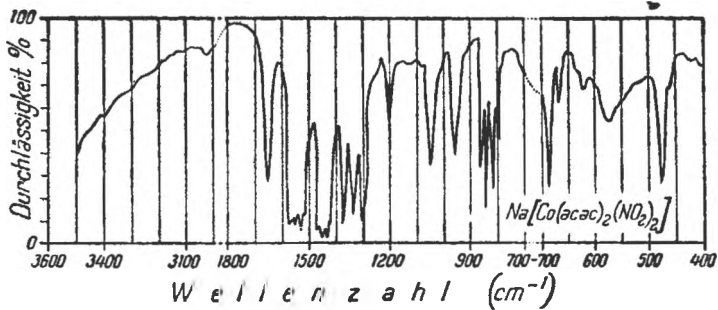
A b b. 1. Absorptionsspektrum von :
 $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_3(\text{NO}_2)_2]$,
 — $[\text{Co}(\text{acac})_3\text{NO}_2\beta\text{Picolin}]$.



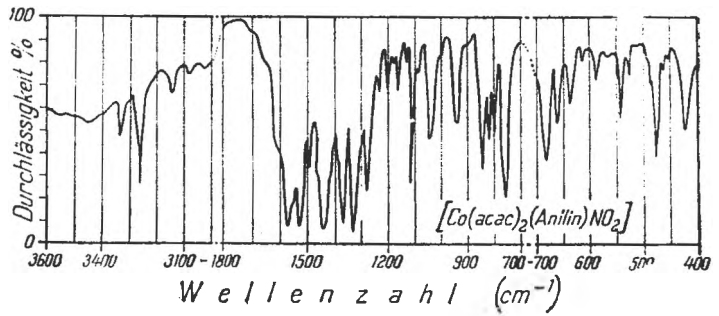
A b b. 3. Absorptionsspektrum von :
 $[\text{Co}(\text{acac})_3\text{NO}_2\text{p-Äthyl-Anilin}]$,
 — $[\text{Co}(\text{acac})_3\text{NO}_2\text{o-Anisidin}]$.



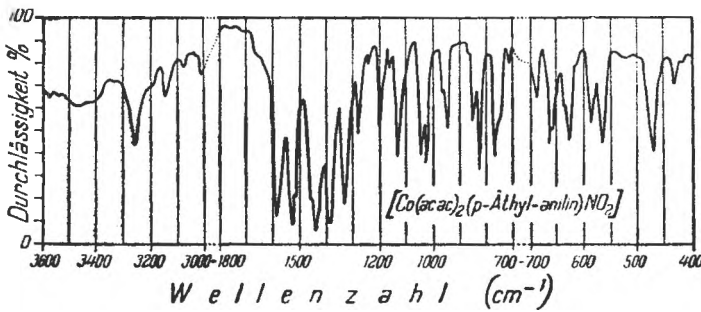
A b b. 2. Absorptionsspektrum von :
 $[\text{Co}(\text{acac})_3, \text{NO}_2, \text{Anilin}]$
 — $[\text{Co}(\text{acac})_3, \text{NO}_2, \text{Benzylamin}]$.



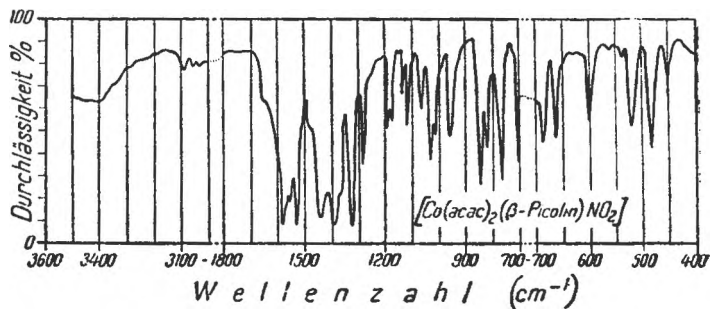
A b b. 4. Ultrarotspektrum von $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$.



A b b. 5. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Anilin})\text{NO}_2]$.



A b b. 6. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{p-Äthyl-anilin})\text{NO}_2]$.



A b b. 7. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{acac})_2(\beta\text{-Picolin})\text{NO}_2]$.

Verbindungen kann man eine kleine Verschiebung (etwa 5–15 cm^{-1}) dem Koordinationseffekt zufolge erkennen. Für die Co(III)-O-Bindung charakteristische $\nu_{\text{Co-O}}$ Schwingungsfrequenzen erscheinen in allen Fällen bei 688 cm^{-1} und 466–468 cm^{-1} . Diese UR-Banden geben einen direkten Beweis für den kovalenten Charakter der Co-O Bindung.

In den Spektrogrammen des $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Anilin})\text{NO}_2]$ und $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{p-Äthyl-anilin})\text{NO}_2]$ werden bei 3260, 3320, bzw. bei 3250 und 3150 cm^{-1} die $\nu_{\text{N-H}}$ -Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet (Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinierten aromatischen Aminen um 150–200 cm^{-1} , die Co-N (Amin)-Bindung hat dann einen kovalenten Charakter.

Die oben beschriebenen Nichtelektrolyte haben wahrscheinlich eine geometrische „trans“ Konfiguration, die mit dem starken „trans“ Effekt des Nitroligandes erklärt wird.

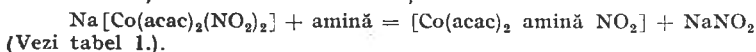
L I T E R A T U R

1. A. Werner, J. E. Schweizer und W. Karrer, *Helv. Chim. Acta.*, **4**, 113 (1921).
2. J. K. Reid und A. M. Sargeson, *Inorg. Synth.*, **9**, 167 (1967).
3. C. Duval, R. Freymann und J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, **19**, 106 (1952).
4. H. Holtzclaw und J. Collman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3318 (1957).
5. A. Rosenheim und A. Garfunkel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1865 (1911).
6. L. J. Boucher und J. C. Bailar Jr, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **3**, 589 (1964).
7. B. P. Cotsoradis und R. D. Archer, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 800 (1967).
8. R. D. Archer und B. P. Cotsoradis, *J. Inorg. Chem. (Washington)* **4**, 1584 (1965).
9. I. R. Beattie und H. J. V. Tyrrell, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2849.
10. J. P. Faust und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5346 (1954).
11. K. Nakamoto, P. Mc Carthy, A. Ruby und A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1066, 1272 (1961).

CHELAȚI DE TIPUL NITRO-BIS-ACETILACETON-AMIN-COBALT (III)

(R e z u m a t)

S-a studiat interacțiunea $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ cu o serie de amine alifaticе, aromaticе și heterociclice în soluții apoase-alcoolice. S-a constatat că aminele alifaticе nu formează produși de substituție cu acest reactiv. Aminele aromaticе, ca orto-toluidină, orto-anisidină, orto-fenetidină, orto-etil-anilină formează numai substanțe uleioase cu $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$. S-au obținut 10 neelectroliti noi cu amine heterociclice și aromaticе conform reacției:



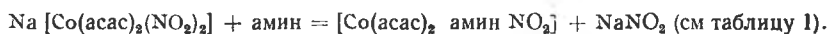
Din datele spectroscopice în UV și IR s-au tras concluzii referitoare la structura și asupra naturii egăturilor chimice.

Neelectroliti au o structură geometrică trans, care se explică prin efectul trans considerabil a rupării nitro.

ХЕЛАТЫ ТИПА НИТРО-БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОН-АМИН-КОБАЛЬТА (III)

(Резюме)

Изучилось взаимодействие $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$ с рядом алифатических, ароматических и гетероциклических аминов в водно-спиртовых растворах. Установлено, что алифатические амины не образуют продуктов замещения с этим реагентом. Ароматические амины, как орто-толуидин, орто-анилидин, орто-фенетидин, орто-этил-анилин образуют лишь маслянистые вещества с $\text{Na}[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)_2]$. Получено 10 новых неэлектролитов с гетероциклическими и ароматическими аминами согласно реакции:



Из спектроскопических данных, полученных в УФ и ИК областях, сделаны выводы о структуре и природе химических связей.

Неэлектролиты имеют транс геометрическую структуру, которая объясняется значительным транс эффектом группировки нитро.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICI (XXXI)

Cercetări spectrofotometrice asupra complecșilor ferimandelici

de

Z. ANDREI

Complecșii ferimandelici sînt relativ puțin studiați; referitor la ei se cunosc două studii spectrofotometrice [1, 2] ale căror rezultate sînt însă contradictorii. Astfel, după Bhardwaj și Bakore, în domeniul de pH: 1—6, se formează un complex 2M:1 Fe, avînd constanta de disociere egală cu $1,94 \cdot 10^{-4}$, iar Finkelstein și Garry te arată că între pH: 1—2 există un complex 1 M:1 Fe a cărui constantă de stabilitate are valoarea 0,28.

În prezenta lucrare se aduc noi date privitoare la mecanismul reacției dintre ionul Fe(III) și acidul mandelic, în domeniul de pH: 0,4—1,3, folosind metodele spectrofotometrice aplicate de autor în cercetări anterioare [3, 4, 5], alături de metoda lui Asmus [7].

Metoda lui Asmus folosește extincțiile E ale unei serii de amestecuri ce conțin sarea ionului metalic (Me) într-o concentrație constantă b , iar ligandul (L) în concentrații a crescînde. Amestecurile se realizează adăugînd volume crescînde (v_L) dintr-o soluție a ligandului, avînd concentrația a_0 , la un volum constant (v_{Me}) de soluție a ionului metalic, în concentrație inițială b_0 . Toate amestecurile se duc final la același volum total V .

Pentru reacția de formare a complexului



expresia constantei de echilibru

$$k = \frac{[MeL_n]}{[Me][L]^n} \quad (2)$$

poate fi adusă sub formă linearizată

$$\frac{1}{v_L^n} = \frac{b_0 \cdot v_{Me} \cdot a_0^n \cdot k \cdot \epsilon}{V^{n+1}} \cdot \frac{d}{E} - \left(\frac{a_0}{V}\right)^n \quad (3)$$

unde ϵ este coeficientul molar de extincție al complexului, considerat că este singura specie moleculară care absoarbe la lungimea de undă utilizată, iar d este grosimea stratului de soluție aflată în lucru; celelalte notații au semnificațiile date mai sus.

Expresia (3) reprezintă ecuația dreptei $1/v^n = f(d/E)$, dacă valoarea lui n coincide cu numărul de liganzi aflați în complexul MeL_n din soluție. În acest caz din ordonata la origine a dreptei se poate evalua mărimea constantei de echilibru (2). Pentru alte valori ale lui n se obțin linii cu o anumită curbura. Astfel se poate determina atât compoziția complexului, cât și stabilitatea sa, dintr-o singură diagramă.

Metoda lui Edmonds și Birnbaum [8] utilizează extincțiile a câte două amestecuri, notate cu 1 și 2, ce conțin unul dintre reactanți în mare exces față de al doilea, de exemplu, în cazul nostru $a \gg b$. În aceste condiții concentrația x a complexului format se poate neglija față de cea a ligandului, obținându-se în final următoarea expresie pentru constanta de echilibru (2):

$$k = \frac{E_1 a_2^n - E_2 a_1^n}{a_1^n a_2^n (E_2 - E_1)} \quad (4)$$

Metoda de linearizare aplicată de Niac și Andrei [4] în studiul feritartraților pleacă de la ecuația constantei de echilibru (2) scrisă sub forma

$$k = \frac{x}{(a-x)(b-x)} \quad (5)$$

pentru $n = 1$, unde x este concentrația complexului format. Dacă absorbția luminii în soluție se datorește doar complexului, se poate înlocui $x = E/\varepsilon$ (pentru grosimea stratului absorbant $d = 1$ cm) și în condiția că $\varepsilon \gg E$ ecuația (5) se poate aduce sub forma

$$\frac{a \cdot b}{E} = \frac{a+b}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot k} \quad (6)$$

ce permite ca din ordonata la origine și panta dreptei $a \cdot b/E = f(a+b)$ să se găsească valorile lui k și ε .

Aceste metode de calcul, ce diferă între ele fie prin calea utilizată pentru deducție, fie prin domeniul lor de valabilitate, au fost aplicate pentru prelucrarea datelor obținute în mai multe serii de măsurători experimentale efectuate asupra amestecurilor ferimandelic. Trebuie menționat că relațiile de calcul ale constantei de echilibru, date de metodele lui Asmus și a lui Edmonds și Birnbaum, au fost adaptate condițiilor reacției studiate în lucrarea de față.

Partea experimentală. S-au trasat curbele de absorbție ale soluțiilor 0,02 m de $Fe(ClO_4)_3$, de acid mandelic și ale amestecurilor lor în diferite raporturi, între $\lambda = 280$ și 500 nm (fig. 1). Toate soluțiile mai conțineau acid percloric 0,1 m, care asigura o valoare constantă atât concentrației ionilor H^+ , cât și forței ionice, o dată cu suprimarea practic totală a hidrolizei ionilor ferici.

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Zeiss V5U-1.

În fig. 1 mai este redată și curba de absorbție a amestecului ferimandelic cu un mare exces de acid mandelic (perclorat feric $4 \cdot 10^{-4}$ m și acid mandelic 1,0 m) în comparație cu o soluție avind aceeași concentrație în acid mandelic. Pentru o reprezentare adecvată extincțiile acestui amestec au fost raportate la $d = 0,5$ cm.

S-au trasat apoi curbele abaterilor de la aditivitate ΔE ale amestecurilor izomolare ferimandelic, avind concentrațiile globale în sare ferică și acid mandelic, $a + b$, cuprinse între $5 \cdot 10^{-3}$ și $6 \cdot 10^{-2}$ m (fig. 2). Amestecurile mai conțineau acid azotic 0,1 m, din motivele expuse mai sus. S-a lucrat la lungimea de undă $\lambda = 400$ nm, unde absorbția soluțiilor se datorește practic doar complexului studiat (fig. 1). În fig. 2 curbele reprezintă coeficientul molar de extincție aparent $E/c \cdot d$ (c fiind egal cu $a + b$) în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin proporția relativă a acidului mandelic X_{H_2M} .

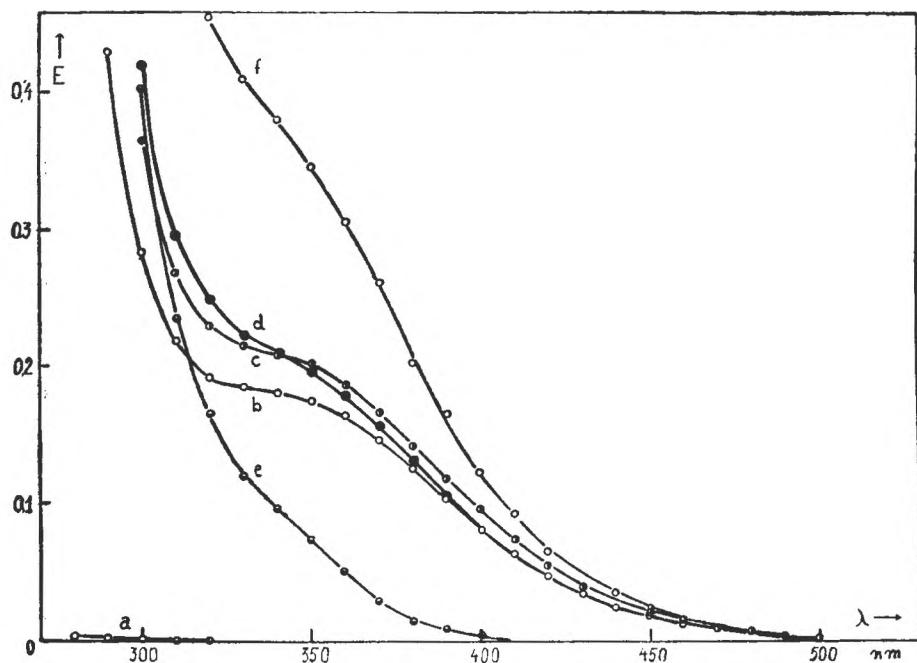


Fig. 1. Curbele de absorbție ale soluțiilor de acid mandelic 0,02 m (a), perclorat feric 0,02 m (e) și ale amestecurilor lor în raporturile de 7:3; 1:1 și 3:7 (b, c, d). Toate soluțiile mai conțineau HClO_4 0,1 m. Extincțiile sînt raportate la grosimea stratului $d = 0,1$ cm, în comparație cu HClO_4 0,1 m. Extincțiile sînt raportate la grosimea stratului $d = 0,1$ cm, în comparație cu HClO_4 0,1 m. Curba f corespunde acidului mandelic 1,0 m + $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $4 \cdot 10^{-4}$ m + HClO_4 0,1 m ($d = 0,5$ cm) în comparație cu acid mandelic 1,0 m + HClO_4 0,1 m.

În vederea aplicării metodei de calcul a lui Asmus s-au măsurat la $\lambda = 400$ nm extincțiile unei serii de amestecuri ce conțineau $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ în aceeași concentrație $b = 4,069 \cdot 10^{-4}$ m și acid mandelic în concentrații crescînde, ale căror valori sînt date în tab. 1. Toate soluțiile mai conțineau HNO_3 0,077 m.

Pentru aplicarea celorlalte metode de calcul s-au determinat extincțiile a cinci serii de amestecuri de azotat feric și acid mandelic la cinci concentrații de acid azotic, cuprinse între $h = 0,05$ și 0,40 m. Compozițiile amestecurilor și valorile extincțiilor măsurate la $\lambda = 400$ nm sînt date în tab. 2. Extincțiile au fost măsurate în cuve de cuarț avînd grosimile cuprinse între $d = 0,1$ și 1 cm; valorile date în tab. 2 au fost raportate la $d = 1$ cm, pentru uniformitate. Forța ionică a amestecurilor $\mu = 1,00$ s-a păstrat constantă cu azotat de sodiu.

Interpretarea rezultatelor experimentale. Curbele abaterilor de la aditivitate ale amestecurilor izomolare ferimandelic (fig. 2) prezintă un maxim pronunțat la raportul de 1:1, indiferent de condițiile experimentale (fig. 1). Deoarece curbele de absorbție din fig. 1 își păstrează alura cu creșterea excesului de acid mandelic (curba f), rezultă că în condițiile studiate există un singur complex ferimandelic, avînd raportul de combinare 1:1, în concordanță cu cele arătate de Finckelstein și alții [2].

Pe de altă parte unele măsurători potențiometrice, efectuate de autor [6] au arătat că amestecurile continue izomolare de sare ferică și acid mandelic 0,1 m prezintă o scădere de pH avînd minimul la raportul molar 1:1.

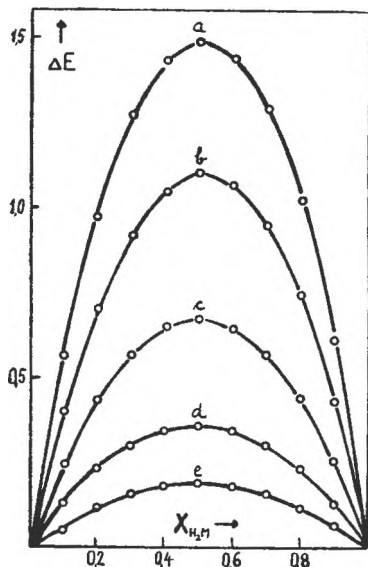


Fig. 2. Curbele abaterilor de la aditivitate a extincțiilor pentru amestecurile izomolare $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{M}$: a) 0,06 m; b) 0,04 m; c) 0,02 m; d) 0,01 m; e) 0,005 m. $\text{HNO}_3 = 0,1 \text{ m}$; $\lambda = 400 \text{ nm}$; $\mu = 1,00$; $d = 3/c \cdot 10^3 \text{ cm}$.

Tabel 1

Valorile experimentale utilizate în metoda lui Asmus.
 $h = 0,077 \text{ m}$; $b = 4,069 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; $T = 25^\circ\text{C}$;
 $d = 2 \text{ cm}$; $\lambda = 400 \text{ nm}$

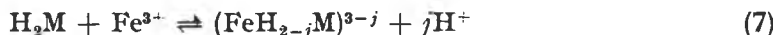
$a \cdot 10^3$	1,92	3,85	9,63	19,25	38,5	96,25	192,5
E	0,030	0,056	0,122	0,210	0,326	0,432	0,505

Tabel 2

Valorile extincțiilor măsurate în amestecurile ferimandelicice la diferite acidități
 $h \cdot b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $\mu = 1,00$;
 $\lambda = 400 \text{ nm}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $d = 1,0 \text{ cm}$

a	Valorile lui E la:				
	$h = 0,05$	$h = 0,10$	$h = 0,15$	$h = 0,25$	$h = 0,40$
0,050	2,540	1,050	0,547	0,237	0,119
0,100	3,070	1,680	0,951	0,440	0,229
0,200	3,470	2,310	1,475	0,778	0,411
0,350	3,570	2,670	1,856	1,117	0,664
0,500	3,590	2,870	2,083	1,337	0,817

Se poate deci conchide că ionul $\text{Fe}(\text{III})$ și acidul mandelic formează împreună, prin dislocare de protoni, un complex conform schemei de reacție generale:



având constanta de echilibru

$$k_j = \frac{x \cdot h^j}{(a-x)(b-x)} \quad (8)$$

unde j este numărul de protoni deplasați din molecula acidului mandelic, iar h este concentrația de echilibru a ionilor H^+ . Deoarece acidul mandelic are doi hidrogeni ionizabili rezultă că j poate fi egal doar cu 1 sau cu 2.

Pe baza metodei lui E d m o n d s și B i r n b a u m se găsește pentru constanta de echilibru (8) următoarea relație

$$k_j = \frac{(E_1 a_2 - E_2 a_1) h^j}{a_2 a_1 (E_2 - E_1)} \quad (9)$$

care, prin regruparea termenilor și logaritizarea lor, se poate pune sub forma lineară

$$\log \frac{a_1 a_2 (E_2 - E_1)}{E_1 a_2 - E_2 a_1} = j \log h - \log k_j \quad (10)$$

ce permite evaluarea concomitentă atât a lui j , cât și a lui k_j , din coeficientul unghiular și ordonata la origine a dreptei $\log \frac{a_1 a_2 (E_2 - E_1)}{E_1 a_2 - E_2 a_1} = f(\log h)$. Folosind în acest fel

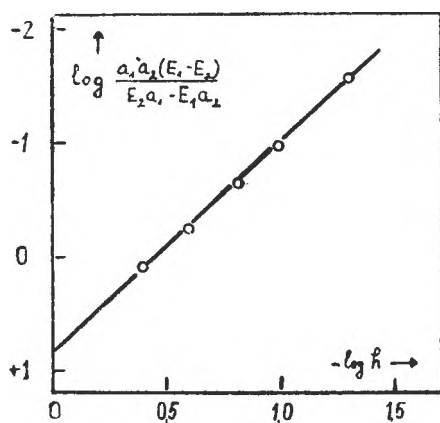


Fig. 3. Determinarea grafică, pe baza ecuației (10), a lui j și k_j .

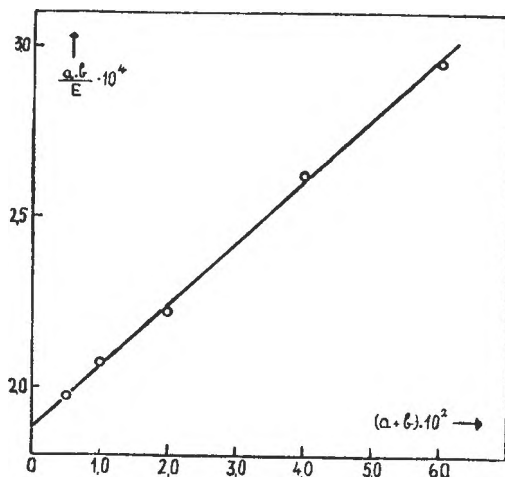


Fig. 4. Determinarea grafică, pe baza ecuației (11), a lui k_j .

valorile experimentale din tab. 2 s-a obținut dreapta din fig. 3, pentru care $j = 1,86$, adică se poate admite că din acidul mandelic sînt dislocați 2 ioni H^+ , ca și în cazul celorlalți hidroacizi organici [3, 4, 5]. Pe această bază, din dreapta dată în fig. 3, se găsește $k_2 = 0,145$.

Datele experimentale furnizate de curbele izomolare de tip Job (fig. 2) pot fi prelucrate pe mai multe căi. În condițiile lucrării de față cea mai potrivită este metoda aplicată anterior de autor pe baza ecuației (6). În cazul schemei de reacție (7) această ecuație ia forma

$$\frac{a \cdot b}{E} = \frac{a + b}{\varepsilon} + \frac{h^j}{k \cdot \varepsilon} \quad (11)$$

pe baza căreia, pentru valorile din curbele date în fig. 2, s-a obținut dreapta din fig. 4 de unde $k_2 = 0,0975$.

Relația (11) permite și determinarea lui j , prin regruparea termenilor și logaritmare, cînd devine

$$\log \frac{a(b\varepsilon - E)}{E} = j \log h - \log k_j \quad (12)$$

dînd pentru valorile din tab. 2 dreapta din fig. 5, pentru care $j = 1,85$ și $k_2 = 0,138$. Valorile lui ε din ecuația (12) s-au determinat aplicînd relația (11), la fiecare aciditate h .

Coincidența rezultatelor obținute pe baza relațiilor (10) și (12) atestă corectitudinea raționamentelor pe care se bazează.

Ca o verificare în plus s-a utilizat metoda lui A s m u s a cărei relație (3), prin înlocuirea valorilor lui a și b capătă următoarea expresie, aplicată reacției (7):

$$\frac{1}{a^n} = \frac{b \cdot \varepsilon \cdot k_j}{h^j} \cdot \frac{d}{E} - \frac{k_j}{h^j} \quad (13)$$

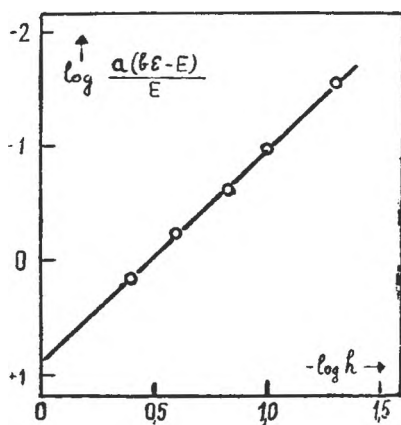


Fig. 5. Determinarea grafică, pe baza ecuației (12), a lui j și k_j .

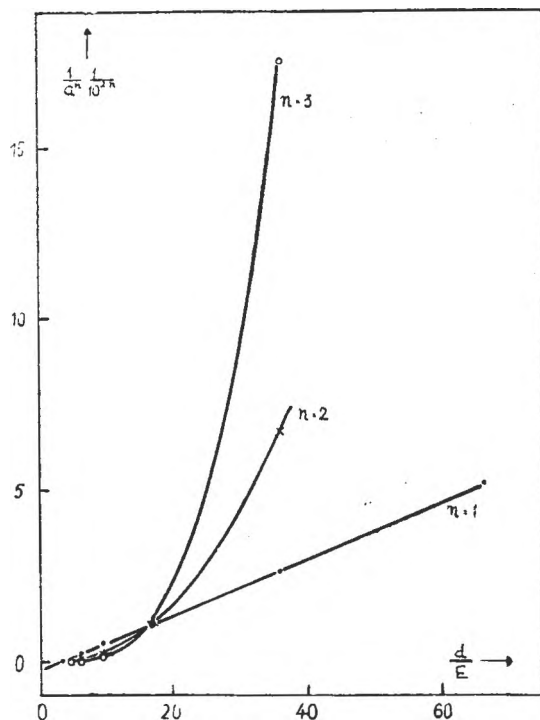
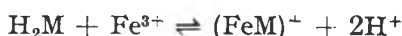


Fig. 6. Determinarea grafică, pe baza ecuației (13), a lui n și k_j .

În fig. 6 sînt redată curbele $1/a^n = f(d/E)$ pe baza datelor din tab. 1. Se constată că dreapta corespunde lui $n = 1$, ceea ce confirmă concluzia că raportul de combinare în complexul ferimandelic este 1:1. Din ordonata la originea a acestei drepte s-a găsit $k_2 = 0,165$.

În concluzie se poate considera că în mediu puternic acid (pH: 0,4–1,3) ionul feric formează un chelat cu acidul mandelic conform schemei de reacție



avînd constanta de echilibru $k_2 = 0,15 \pm 0,01$.

BIBLIOGRAFIE

1. S. D. Bhardwaj și G. V. Bakore, J. Indian Chem. Soc., **38**, 967 (1961).
2. M. Finkelsteinaite și J. Garjonyte, Litetuovos TSR Ankstuju Mokyklu Mokslo Darbar Chem. ir Chem. Technol. **7**, 47 (1965).
3. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2) 119 (1966).
4. G. Niac și Z. Andrei, Rev. Roumaine Chim. **12**, 801 (1967).
5. Z. Andrei și Adriana Barteș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **13** (1), 131 (1968).

6. Z. Andrei, lucrare în curs de publicare.
 7. E. Asmus, Z. Analyt. Chemie, **178**, 104 (1960).
 8. S. M. Edmonds și N. Birnbaum, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1471 (1941).

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ
 С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXXI)

Спектрофотометрические исследования ферриманделевых комплексов

(Резюме)

Используя спектрофотометрические методы, автор установил, что при $\text{pH} < 1,3$ ион Fe(III) образует с манделевой кислотой хелат, путём выделения двух ионов водорода и связывания металлического иона с карбоксильной и гидроксильной группировками из молекулы кислоты. Константа равновесия имеет среднее значение $k_2 = 0,15 \pm 0,01$ при $T = 25^\circ\text{C}$ и $\mu = 1,00$.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS
 AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXXI)

Recherches spectrophotométriques sur les complexes ferrimandéliques

(Résumé)

En employant des méthodes spectrophotométriques, on a trouvé que, pour $\text{pH} < 1,3$, l'ion Fe(III) forme avec l'acide mandélique un chélate, par l'élimination de deux ions d'hydrogène et la fixation de l'ion métallique dans le groupement carboxylique et le groupement hydroxylique de la molécule de l'acide. La constante d'équilibre a la valeur moyenne $k_2 = 0,15 \pm 0,01$, pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $\mu = 1,00$.

COMPLEX COMPOUNDS OF HYDROXY-ACIDS WITH TRIVALENT METAL IONS (XXXII)

Magnetic and Spectral Investigation of some Iron (III) Complex Compounds with Tartaric and Glycolic Acids

by

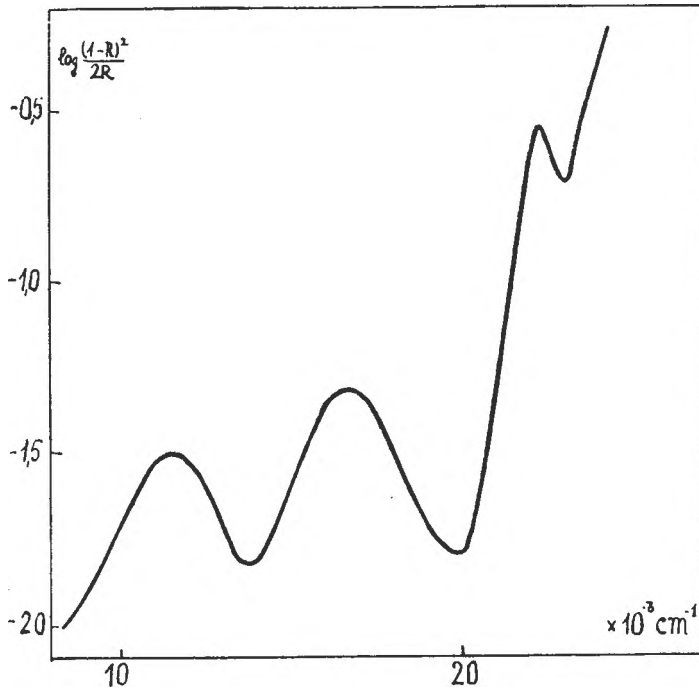
IOAN MÁTHÉ and ZENO ANDREI

The compounds of iron (III) with tartaric and glycolic acids have been investigated by many authors [1—7]. In this paper the spectral and magnetic properties of iron (III) tartrate $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ and iron (III) glycolate $\text{NaFe}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are reported. The compounds were prepared by similar methods described in the literature [1], [2]. The magnetic susceptibility measurements were performed by the Gouy method. The sample tube was calibrated with $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. Diamagnetic corrections were calculated from Pascal's constants. The experimental results are given in the Table 1.

The reflectance spectra were recorded using a Zeiss reflectance attachment and MgO as a reference. The reflectance spectra of glycolate compound show two large bands at 11,500 and 16,900 cm^{-1} and a sharp band at 22,400 cm^{-1} . The reflectance spectrum of anhydrous salt is not appreciably different from that of the hydrated compound. Figure I shows the reflectance spectrum of $\text{NaFe}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The Kubelka-Munk function $\log F(R)$ versus wave number is plotted [8]. The reflectance spectrum of $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ shows a single well-formed band at 10,000 cm^{-1} and other two bands situated approximately at 17,500 and 21,500 cm^{-1} .

The infrared spectra of these compounds were recorded with a Zeiss UR-10 spectrophotometer. The frequencies of the IR bands are reported in Table 2.

Discussion. Visible spectra. The iron (III) ion has five d electrons and the ground state can be a sextet ${}^6\text{A}_{1g}$ ($S = 5/2$) derived from the ${}^6\text{S}$ free ion term, or a quartet and doublet state ($S = 3/2$ and $S = 1/2$) in low spin compounds. The spectral and magnetic properties of the investigated compounds can be explained in terms of a high spin configuration, the ground state being ${}^6\text{A}_{1g}$. The reflectance spectrum of iron glycolate is similar to the spectra of high spin iron compounds. The first two large band can be correlated with the transitions ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ and ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$. The third narrow band corresponds to a ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g$ transition. The energies of the ${}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g$ terms are independent of $10 Dq$, consequently the bands corresponding to transitions between the ground term and these two terms are not appreciably broadened by vibronic coupling. The intensity of the observed bands is small (i.e. $\log F(R) =$



$= -0.6$ for the ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$ band), corresponding to spin-forbidden sextet-quartet transitions. The other ligand field transitions (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$, ${}^4E_g(D)$, ${}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F)$, ${}^4T_{2g}(F)$) in the ultraviolet region are not observable because of the intense ligand-central ion charge-transfer bands.

The ligand field and electron repulsion parameters were calculated by solving the secular determinants given by Pappalardo [9].

$${}^4T_1: \begin{vmatrix} -10Dq + 2B_2 + 8B_4 + 5C_0 + C_2 - E & -3\sqrt{2}B_1 & C_2 \\ -3\sqrt{2}B_1 & 15B_0 + 4B_2 + 5C_0 + 2C_2 - E & -3\sqrt{2}B_1 \\ C_2 & -3\sqrt{2}B_1 & 10Dq + 10B_0 + 2C_2 + 4C_4 - E \end{vmatrix} = 0$$

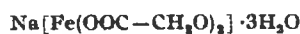
$${}^4T_2: \begin{vmatrix} -10Dq + 10B_2 + 8B_4 + 5C_0 + C_2 - E & \sqrt{6}B_1 & 4B_2 + C_2 \\ -\sqrt{6}B_1 & 9B_0 + 4B_2 + 3C_0 + 2C_2 - E & -\sqrt{6}B_1 \\ 4B_2 + C_2 & \sqrt{6}B_2 & 10Dq + 10B_0 + 8B_2 + 2C_2 + 4C_4 - E \end{vmatrix} = 0$$

$${}^4A_1: 10B_2 + 5C_2 - E = 0$$

where $B_2 = B_0(1 - \varepsilon)$, $B_1 = B_0(B_2/B_0)^{1/2}$, $B_4 = \frac{B_2^2}{B_0}$ and $C_4 = \frac{C_2^2}{C_0}$ are the electron repulsion parameters, ε is the covalency parameter. If we take for the free ion parameters the values [10] $B_0 = 1100 \text{ cm}^{-1}$ and $C_0 = 3750 \text{ cm}^{-1}$, and $\frac{C_2}{B_2} = 4$, the following

Table 1

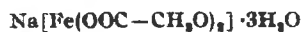
Magnetic susceptibility data



$\chi_M \cdot 10^{-3}$	6.93	7.05	7.18	7.28	7.33	7.38	7.49	7.58	7.61	7.79	7.55	7.29	7.26	7.10
T °K	309	293	259	245	231	219	202	189	180	153	123	106	98	82
$\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$														
$\chi_M \cdot 10^{-3}$	6.58	6.69	6.90	6.98	7.07	7.14	7.21	7.93	7.48	7.61	7.99	8.10	8.22	8.48
T °K	303	288	272	266	260	255	250	238	230	223	201	196	190	175

Table 2

Infrared spectra in the range 500–1800 cm^{-1}



$\tilde{\nu} \text{cm}^{-1}$	1670	1445	1380	1320	1225	1090	1025	925	740	580	500
Intensity	3	1	3	2	0.5	3	0.5	2	3	2	3
Assignment	$\nu_{\text{COO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$					
$\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$											
$\tilde{\nu} \text{cm}^{-1}$	1650	1430	1375	1320	1230	1120	1040	980	810	700	550
Intensity	3	2	3	2	0.5	2	2	1	2	2	2
Assignment	$\nu_{\text{COO}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{COH}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$					

ligand field and electron repulsion parameters are obtained for the iron(III) glycolate: $10Dq = 15,580 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 747 \text{ cm}^{-1}$, $C_2 = 2990 \text{ cm}^{-1}$.

In the case of $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ we obtained similarly the following parameters: $Dq = 1677 \text{ cm}^{-1}$, $B_2 = 716 \text{ cm}^{-1}$, $C_2 = 2860 \text{ cm}^{-1}$. The reduction of the Racah parameters in these compounds relative to the free ion value is a measure of covalency between the iron and coordinated oxygen atoms.

Magnetic susceptibility. The compounds investigated show anomalous magnetic properties, the magnetic moment is less than the value corresponding to the spin $S = 5/2$. Similar magnetic behaviour was observed in other iron hydroxy-acid compounds by Welo [11].

The magnetic susceptibility measurements are summarized in Table 1. The molar susceptibility of iron (III) glycolate versus temperature passes through a maximum $T_N = 153^\circ\text{K}$. The shape of the χ_M vs. T curve is the expected one for an antiferromagnetic compound. Molecular field theory gives the description of the molar susceptibility as function of temperature. We consider that there are two important spin-spin interactions between the nearest neighbours cations, related to the J_{11} and J_{12} exchange integrals. For $T > T_N$ the susceptibility follows the Curie-Weiss law [12]

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B \cdot S(S+1)}{3k(T-\theta)}$$

$$\theta = \frac{2}{3k} S(S+1)(J_{11}z_{11} + J_{12}z_{12})$$

at the critical temperature $T = T_N$

$$\chi_M(T_N) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4|J_{11}z_{11}|}$$

and

$$T_N = \frac{2}{3k} S(S+1)(J_{11}z_{11} - J_{12}z_{12})$$

z_{11} and z_{12} are the numbers of the nearest neighbours. By using $z_{11} = z_{12} = 2$ one obtains the following values for exchange integrals: $J_{11} = -7.6 \text{ cm}^{-1}$, $J_{12} = -16.7 \text{ cm}^{-1}$.

The magnetic susceptibility of iron tartrate follows the Curie-Weiss law. The plot of $1/\chi_M$ vs. T gives the values for Curie and Weiss constants $C = 3.54 \text{ c.g.s.}$ and $\theta = 242 \text{ }^\circ\text{K}$. The Curie constant is less than the expected theoretical value 4.4. This discrepancy can be explained by the fact that the investigated temperature region is not sufficiently high as compared to the transition temperature. These measurements can indicate only a strong spin-spin interaction between the iron ions.

Infrared spectra. The most characteristic bands in the IR spectra of the investigated compounds are the antisymmetrical and symmetrical COO stretching frequencies. The difference between these two stretching bands increases, usually exceeding 225 cm^{-1} , as the cation-carboxyl bond becomes more covalent, and the carboxyl group becomes more asymmetrical.

In the $\text{NaFe}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ the very large value for $\Delta\nu = \nu_{\text{COO}}^{\text{a}} - \nu_{\text{COO}}^{\text{s}} = 300 \text{ cm}^{-1}$ indicates the asymmetrical structure of COO^- anion, i.e. a covalent bond formation between the carboxyl group and the iron ion. N a s t and R ü c k e m a n n [13] suppose that the $\text{Fe}(\text{II})$ glycolate has a polymeric structure in which the iron ions are connected by two glycolic anions. We presume that the iron glycolate has a similar polymeric structure, the glycolic anion forms the bridge between the iron ions.

The infrared spectrum of the $\text{Fe}(\text{OH})(\text{OCHCO}-\text{CHOH}-\text{COOH})$ indicates two sorts of carboxylic groups ($\nu_{\text{COO}}^{\text{a}} = 1580$ and 1650 cm^{-1}). The compound does not contain any band in the $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ region. This fact suggests that the $-\text{COOH}$ group is not present as free COOH group, but probably it interacts in some way with iron ion. The compound has a polymeric linear chain structure

$\text{Fe} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array} \text{Fe} \begin{array}{c} \diagdown \text{OH} \\ \diagup \end{array} \text{Fe}$

the iron ions are bridged by hydroxilic groups and by tartaric anions.

REFERENCES

1. A. Paira, Ber. dtsch. Chem. Ges., **47**, 1773 (1914).
2. W. Franke, Liebigs Ann. Chem., **486**, 242 (1931).
3. M. E. Tsimbler, Zhur. Neorg. Khim., **4**, 1081 (1959).
4. I. Cădăriu, Z. Andrei, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11** (2), 119 (1966).
5. I. Cădăriu, Z. Andrei, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **10** (1), 121 (1965).
6. I. Cădăriu, Z. Andrei, L. Oniciu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7** (1), 71 (1962).
7. I. Cădăriu, Z. Andrei, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7** (2), 59 (1962).

8. P. Kubelka, J. opt. Soc. America, **38**, 448 (1948).
9. R. Pappalardo, J. Chem. Phys., **31**, 1050 (1959).
10. W. Low, G. Rosengarten, J. Mol. Spectroscopy, **12**, 319 (1964).
11. L. A. Welo, Phil. Mag., **6**, 481 (1928).
12. G. T. Rado, H. Suhl, „Magnetism“, vol. III, Academic Press, New York, 1963, p. 94.
13. R. Nast, H. Rückeman, Ber. dtsch. Chem. Ges., **93**, 584 (1960).

COMPLEXȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZII ORGANICE (XXXII)

Cercetări spectrale și magnetice asupra unor complexi ai acidului tartric și glicolic cu ionul de Fe(III)

(Rezumat)

În prezenta lucrare se studiază proprietățile spectrale și magnetice ale combinațiilor $\text{NaFe}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Aceste combinații prezintă comportări magnetice anormale, care se explică printr-un cuplaj spin-spin antiferomagnetic. În cazul diglicolatului de fier valorile constantelor de cuplaj J_{11} și J_{12} sînt $-7,6 \text{ cm}^{-1}$, respectiv $-16,7 \text{ cm}^{-1}$. În spectrul de reflexie se observă trei benzi: la 11500 , 16900 și 22400 cm^{-1} , care corespund tranzițiilor ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ și ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, $\text{Dq} = 1558 \text{ cm}^{-1}$. Acidul feritartric $\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{COOH})$ probabil este un polimer de olație în care ionii de fier sînt legați prin grupările OH și anionul tartric. Banda vibrației de valențe asimetrice pentru COOH este deplasată spre frecvențe mai mici (1650 cm^{-1}), indicînd interacțiunea acestei grupări cu ionul de fier.

КОМПЛЕКСЫ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXXII)

Спектральные и магнитные исследования некоторых комплексов винной и гликолевой кислот с ионом Fe (III)

(Резюме)

Авторы изучают спектральные и магнитные свойства соединений $\text{NaFe}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Эти соединения имеют аномальное магнитное поведение, которое объясняется антиферромагнитным спин-спиновым взаимодействием. В случае дигликолата железа значения констант обмена J_{11} и J_{12} являются $-7,6 \text{ cm}^{-1}$, соответственно $-16,7 \text{ cm}^{-1}$. В спектре отражения замечаются три полосы у 11500 , 16900 и 22400 cm^{-1} , соответствующие переходам ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$, ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, $\text{Dq} = 1558 \text{ cm}^{-1}$. Ферривинная кислота $\text{Fe}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{COOH})$ вероятно является полимером олации, в котором ионы железа связаны группировками OH и винным анионом. Полоса ассиметрического валентного колебания для COOH смещена к меньшим частотам (1650 cm^{-1}), указывая на взаимодействие этой группировки с ионом железа.

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE DISOCIERE ALE GALEINEI PE CALE SPECTROFOTOMETRICĂ

de

LÁSZLÓ KÉKEDY, GERTRUD BALOGH și PIROSKA SZABÓ

Introducere. Galeina (3,5 dioxifluoresceina, Mordant Violet 25, C.I. 45445) a fost utilizată de autori (L. K é k e d y și G. B a l o g h) ca indicator metalocromic pentru dozarea complexometrică a mai multor ioni [1]. Colorantul are și proprietăți de indicator acido-bazic. Conținând patru atomi de hidrogen disociabili, este un acid tetrabazic pe care îl vom nota cu H_4G . Atât proprietățile de indicator acido-bazic ale galeinei, cât și cele de indicator complexometric sînt condiționate de starea de disociere a moleculei, aceasta la rîndul ei depinzînd de pH-ul soluției, respectiv de valorile celor patru constante de disociere încă nedeterminate.

Scopul acestei lucrări este studiul proprietăților de indicator acido-bazic ale galeinei și determinarea pe cale spectrofotometrică a constantelor de disociere.

Reactivi, aparatura, modul de lucru. Galeina a fost sintetizată de noi după Bayer [2] și a fost recristalizată de mai multe ori din alcool. Din substanța obținută s-a pregătit o soluție de bază alcoolică-apoasă 10^{-4} m prin dizolvarea a 0,01828 g de galeină în 40 ml alcool etilic și diluind această soluție la 500 ml cu apă distilată. Diferite valori ale pH-ului au fost realizate folosind următoarele soluții: acid azotic 1 n, urotropină 0,2 m, glicocol 0,1 m, tartrat acid de potasiu, saturată (pH = 3,56), ftalat acid de potasiu 0,05 m (pH = 4,01), soluție 0,025 molară în KH_2PO_4 (pH = 6,86) respectiv borax 0,01 molară (pH = 9,18). Peste tot s-au folosit reactivi chimic puri și apă bidistilată.

Măsurătorile spectrofotometrice au fost efectuate cu o soluție de galeină $2 \cdot 10^{-6}$ molară adusă la pH necesar cu soluțiile indicate, forța ionică a soluției fiind stabilizată la valoarea de 0,1 cu o cantitate potrivită dintr-o soluție 2,5 molară de azotat de potasiu. Pentru acest scop într-un balon cotat de 50 de ml s-au adus pe rînd 10,0 ml de soluție de galeină 10^{-4} molară, soluția de tampon și volumul necesar de azotat de potasiu. Cînd s-a lucrat în mediu alcalin, s-a mai adăugat și 5 ml de soluție de clorhidrat de hidroxilamină 0,1 molară, pentru a preveni oxidarea galeinei de către oxigenul solvit. Volumul soluției a fost adus apoi la semn cu apă. Într-o parte din soluția astfel obținută s-a determinat pH-ul, iar restul a fost folosit la determinările spectrofotometrice.

Spectrele de absorbție ale soluțiilor de galeină în funcție de pH au fost determinate în vizibil și ultraviolet cu un spectrofotometru automat Beckman. Măsurători orientative au fost făcute cu un spectrofotometru Pulfrich.

Date experimentale, discuții. Spectrele de absorbție ale unor soluții de galeină în funcție de pH sînt redată în fig. 1, 2, 3 și 4. Punctele izosbestice s-au notat cu numere romane.

Curbele de absorbție în intervalul de pH studiat prezintă cinci puncte izosbestice și cinci maxime de extincție. Parametrii acestora sînt redată în tabelul I.

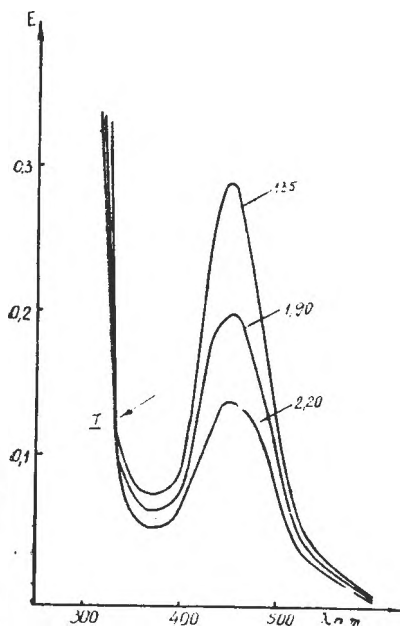


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale unor soluții de galeină ($2 \cdot 10^{-5}$) în domeniul de pH 1,35–2,20. Valorile de pH corespunzătoare sînt indicate pe curbe.

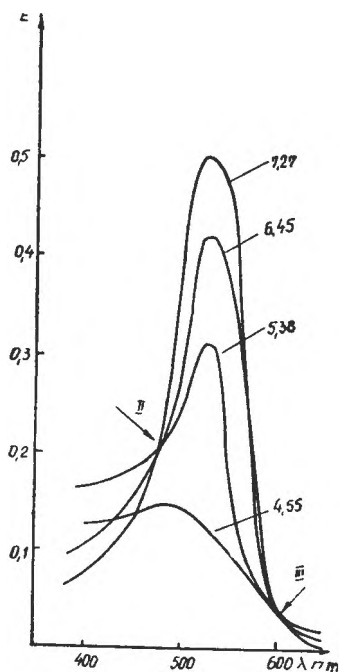


Fig. 2. Spectrele de absorbție ale unor soluții de galeină ($2 \cdot 10^{-5}$ m) în domeniul de pH 4,55–7,27. Valorile de pH corespunzătoare sînt indicate pe curbe.

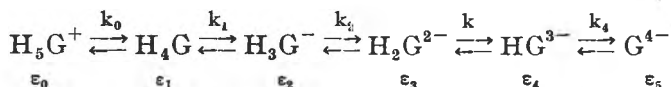
Tabel 1

Caracteristicile spectrelor de absorbție ale galeinei în funcție de pH

Domeniul de pH	Punctul izosbestic λ, nm	Extincție ma- ximă λ, nm
0,40–3,40	330 (I)	455
4,55–7,27	475 (II)	525
4,55–7,27	605 (III)	525
5,83–9,78	575 (IV)	525
10,50–13,81	502 (V)	550

Din datele spectrofotometrice obținute s-a construit curba extincție—pH pentru trei lungimi de undă (fig. 5).

Datele obținute pot fi interpretate în felul următor. Cele cinci puncte izosbestic indică existența a șase forme diferite ale galeinei în funcție de pH. Aceste forme sînt caracterizate prin coeficienții molari de extincție $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_5$ participînd în următoarele echilibre de disociere:



Echilibrele se caracterizează deci prin constantele de disociere $k_0, k_1 \dots k_4$. În mediu foarte acid (pH < 0) trebuie să presupunem existența cationului H_5G^+ . Pînă în jur de pH = 0,6 extincția nu depinde de pH (fig. 5). Valoarea de pH = 0,6 este limita de existență a formei nedisociate H_4G de culoare galben închisă. În domeniul de pH 2,5–3,5 există forma H_3G^- de culoare galben deschisă avînd un coefi-

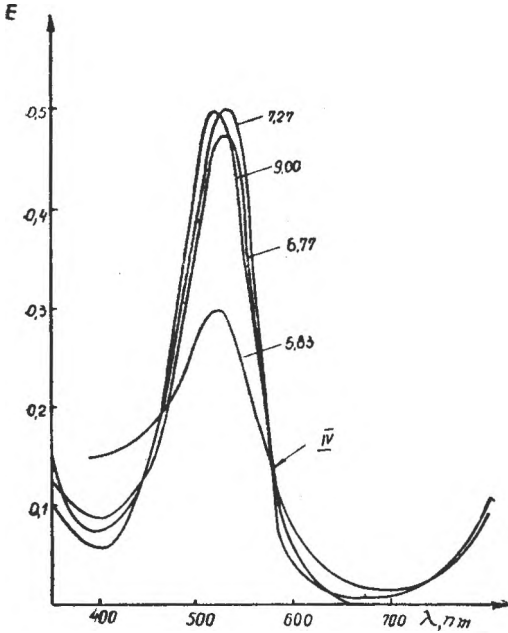


Fig. 3. Spectrele de absorbție ale unor soluții de galeină ($2 \cdot 10^{-5} m$) în domeniul de pH 5,83–9,00. Valorile de pH corespunzătoare sunt indicate pe curbe.

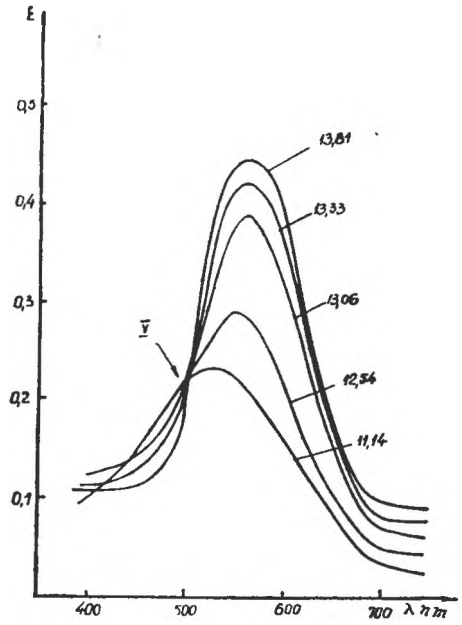


Fig. 4. Spectrele de absorbție ale unor soluții de galeină ($2 \cdot 10^{-5} m$) în domeniul de pH 11,14–13,81. Valorile de pH corespunzătoare sunt indicate pe curbe.

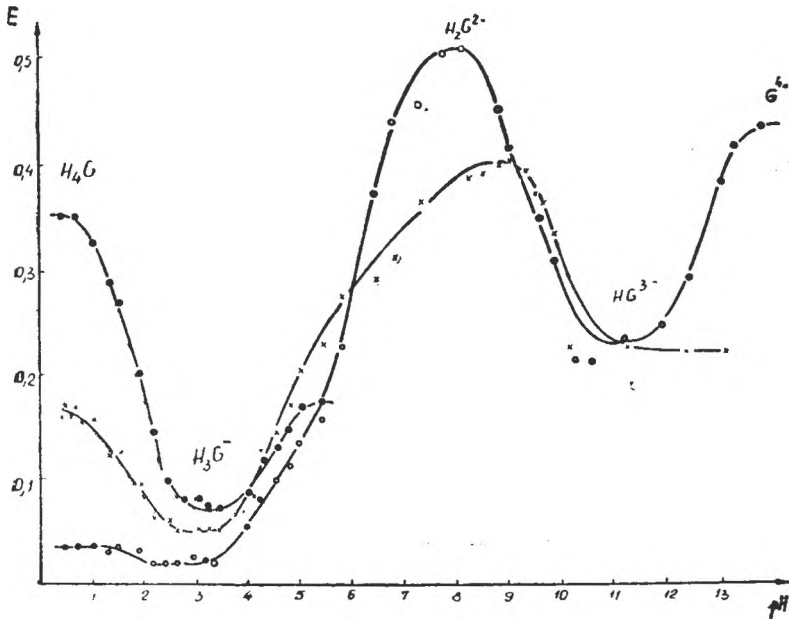


Fig. 5. Curbele extincție-pH ale galeinei la diferite lungimi de undă: \cdot = 450 nm; 0 = 500 nm; x = 550 nm.

cient molar de extincție mult mai mic decât H_2G ($\epsilon_2 < \epsilon_1$). Cu creșterea pH-ului extincția crește din nou datorită formării treptate a speciei H_2G^{2-} de culoare roșie, ϵ_3 corespunzător fiind mult mai mare decât ϵ_2 . La pH $\sim 7,25$ toată cantitatea de galeină este prezentă în forma H_2G^{2-} . Alcalinizând soluția, disociază și cel de-al treilea proton și apare forma HG^{3-} de culoare violacee, fiind stabilă în domeniul de pH 10,5 — 12. La un pH > 13 are loc scindarea ultimului proton și soluția devine albastră datorită anionului G^{4-} . Peste pH = 13 curba E—pH devine deci din nou orizontală (fig. 5).

Constantele de disociere parțiale și coeficienții molari de extincție ai diferitelor forme au fost calculați folosind metoda lui T o l m a c e v și colab. (metoda I) [3], [4], metoda lui R y b a și colaboratorii (metoda II) [5]. Dat fiind că pe curba E—pH se pot distinge ușor domenii în care galeina practic este prezentă numai într-o singură formă, pentru fiecare treaptă de disociere s-a putut aplica și raționamentul valabil pentru disocierea acizilor monobazici (metoda III). Rezultatele calculelor folosind cele trei metode sînt totalizate în tab. 2.

Tabel 2

Valorile constantelor de disociere și a coeficienților molari de extincție pentru diferitele forme ale galeinei

Metoda	λ nm	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^6$	$k_3 \cdot 10^{10}$	$k_4 \cdot 10^{14}$
		$\times 10^{-4}$								
I	450	1,83	0,29	—	—	—	1,32	—	—	—
	500	0,83	0,27	0,26	—	—	2,30	1,40	—	—
	550	—	—	2,55	1,47	3,09	—	0,99	7,70	2,50
II	550	—	0,16	2,45	1,14	2,42	—	1,12	2,99	1,26
III	550	—	—	—	—	—	—	1,12	2,24	1,70

Valorile medii ale constantelor de disociere succesivă sînt deci: $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-2}$; $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-6}$; $k_3 = 4,3 \cdot 10^{-10}$; $k_4 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ respectiv $p k_1 = 1,75$; $p k_2 = 5,92$; $p k_3 = 9,37$ și $p k_4 = 12,75$.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kékedy și G. Balogh, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 9 (2), 101 (1964).
2. A. Bayer, Ber. dtsch. chem. Ges., 4, 457 (1871).
3. V. N. Tolmacev și G. G. Lomoskina, Zhur. fiz. Khim., 31, 1027 (1957).
4. V. N. Tolmacev și A. K. Huhrianskii, Uchenie zapiski, Harkov, 83, 158 (1963).
5. O. Ryba, J. Cifka, M. Malát și V. Suk, Chem. listy, 49, 1786 (1955).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ГАЛЛЕИНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Резюме)

Определены спектры поглощения галлеина в зависимости от pH (Рис. 1—5) и вычислены последовательные константы кислотной диссоциации. Получены следующие значения: $p k_1 = 1,75$; $p k_2 = 5,92$; $p k_3 = 9,37$ и $p k_4 = 12,75$.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CONSECUTIVE
ACIDIC DISSOCIATION CONSTANTS OF GALLEINE

(S u m m a r y)

Absorption spectra of galleine solutions in function of pH have been determined (Figs. 1-5) and the consecutive acidic dissociation constants have been calculated obtaining the following values : $pK_1=1.75$; $pK_2=5.92$; $pK_3=9.37$; and $pK_4=12.75$.

ELECTROOXIDAREA METANOLULUI (I)

Oxidarea pe anod de platină paladiată în mediu bazic

de

LIVIU ONICIU, ATTILA SOÓ și EUGENIA SCHMIDT

1. **Introducere.** Oxidarea anodică a metanolului pe electrod de paladiu a fost studiată de mai mulți autori [1—5]. Rezultatele cercetărilor demonstrează performanțe comparabile celor obținute cu anod de platină [6], deși s-ar părea că activitatea platinei nu se poate depăși; măsurători efectuate cu metale platinice și aur în soluții alcaline (KOH) atestă următoarea ordine descrescătoare a activității catalitice: $Pt > Pd > Ru = Rh > Ir > Os > Au$ [3].

Cercetarea activității catalitice a paladiului și a altor metale la oxidarea anodică a metanolului vizează înlocuirea convenabilă a platinei, metal scump și rar, în pilele de combustie alimentate cu metanol.

*

În cercetările noastre s-a urmărit oxidarea anodică a metanolului pe electrod de platină paladiată, prealabil încălzit la temperaturi cuprinse între 150 și 650°C (pretratare). În aceleași sisteme s-a studiat și variația potențialului de oxidare în funcție de timpul de contact dintre electrod și soluția alcalină de metanol. Datele experimentale s-au obținut din curbele de polarizare curent—potențial trasate în condiții potențostatice.

Cercetările noastre în această direcție vor fi continuate și la alți electrozi.

2. **Condiții de lucru.** Măsurătorile experimentale s-au efectuat cu anod de platină filiform, avind suprafața de 0,13 cm² și pe care s-a depus, întotdeauna în aceleași condiții, (I = 10 mA, timp de 10 minute, la temperatura camerei) negru de paladiu dintr-o soluție clorhidrică (1 M) de clorură paladoasă 2%. După spălare cu apă, alcool și eter se proceda la încălzirea între 150 și 650° și apoi la electroliză, în experiențele cu pretratarea electrodului sau direct la electroliză, după uscare, în experiențele fără pretratare. Oxidarea anodică s-a făcut într-un vas avind pereții dubli și între care s-a circulat apa de la un ultratermostat; vasul conținea soluția alcalină (KOH 6 N) de metanol (2,5 M). Potențialele s-au măsurat în raport cu electrodul de calomel saturat (ECS) dar valorile lor s-au exprimat față de electrodul de hidrogen normal (EHN). Ca electrod auxiliar s-a folosit un fir de platină lucioasă. În toate măsurătorile electroliza s-a efectuat izoterm și în regim constant de agitare, iar spațiul anodic din jurul electrodului studiat era separat de cel catodic prin intermediul unui tub de sticlă concentric cu anodul. Contactul electrolitic dintre electrodul de studiat și ECS a fost asigurat printr-o capilară Luggin.

3. **Rezultate experimentale. Discuții.** Urmărind curbele curent-tensiune de la oxidarea anodică a metanolului în soluție alcalină, la 25°C, imediat după introducerea în soluție a electrodului preîncălzit se constată o grupare a curbelor în două zone de

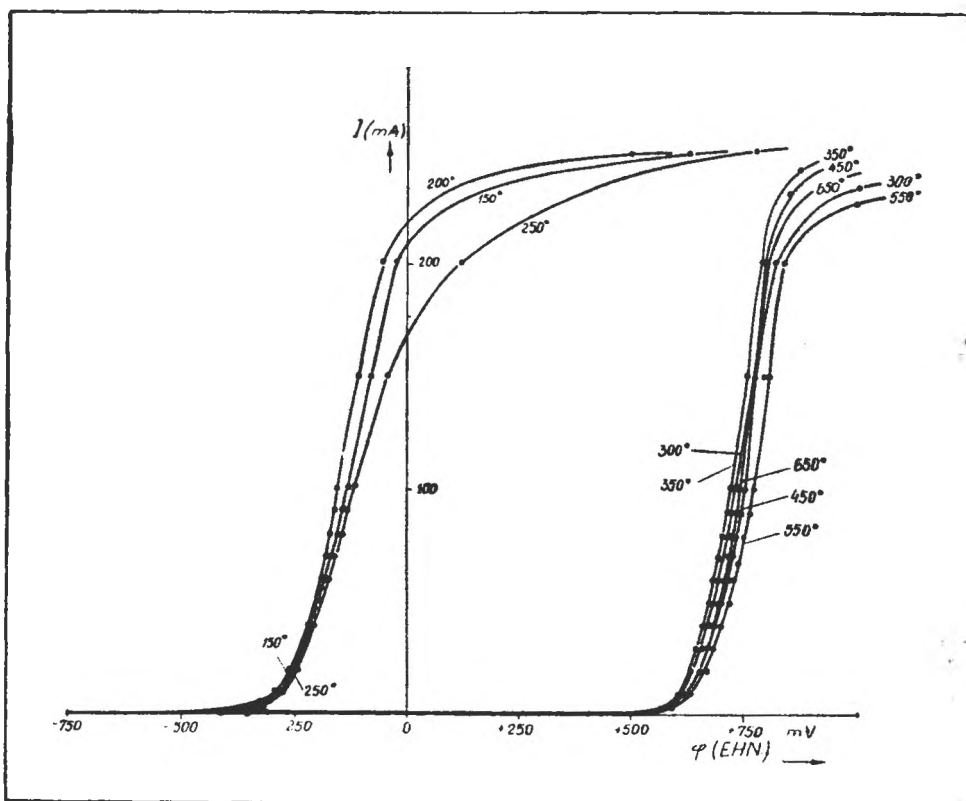


Fig. 1. Variația potențialului de oxidare a metanolului cu temperatura de preîncălzire a electrodului de platină paladiată.

potențial. Prima, situată la valori mai negative, cuprinde curbele obținute cu electrodul preîncălzit la 150, 200 și respectiv 250°C; a doua, deplasată mult spre potențialele pozitive, reunește curbele de oxidare pe electrodul preîncălzit la temperaturi mai ridicate: 300, 350, 450, 550, și 650°C (fig.

Tabel 1

Valoarea potențialului staționar la electrozi preîncălzii

Temperatura (°C)	φ_0 (mV)
150	-698
200	-650
250	-578
300	-456
350	-466
450	-488
550	-489
650	-444

De exemplu potențialul de oxidare corespunzător intensității de 50 mA este sensibil egal cu -200 mV în primul caz și nu mult depărtat de +700 mV în cel de-al doilea. Dacă se măsoară potențialele staționare φ_0 în aceeași soluție se observă o pozitivare continuă a acestora, pe măsură ce temperatura de preîncălzire a electrodului crește — de la 150 la 300°C — cu o tendință de stabilizare în jurul valorii de cca. -460 mV dacă $T > 300^\circ\text{C}$ (tab. 1).

Lăsând în contact mai multe ore electrodul de studiat cu soluția alcalină de metanol, se constată o revenire a potențialului la valori cu atât mai negative cu cât temperatura de preîncălzire a electrodului a fost mai mică (fig. 2). După cum e de așteptat, polarizarea în condiții staționare ($I = 0$) e mai redusă decât în regim

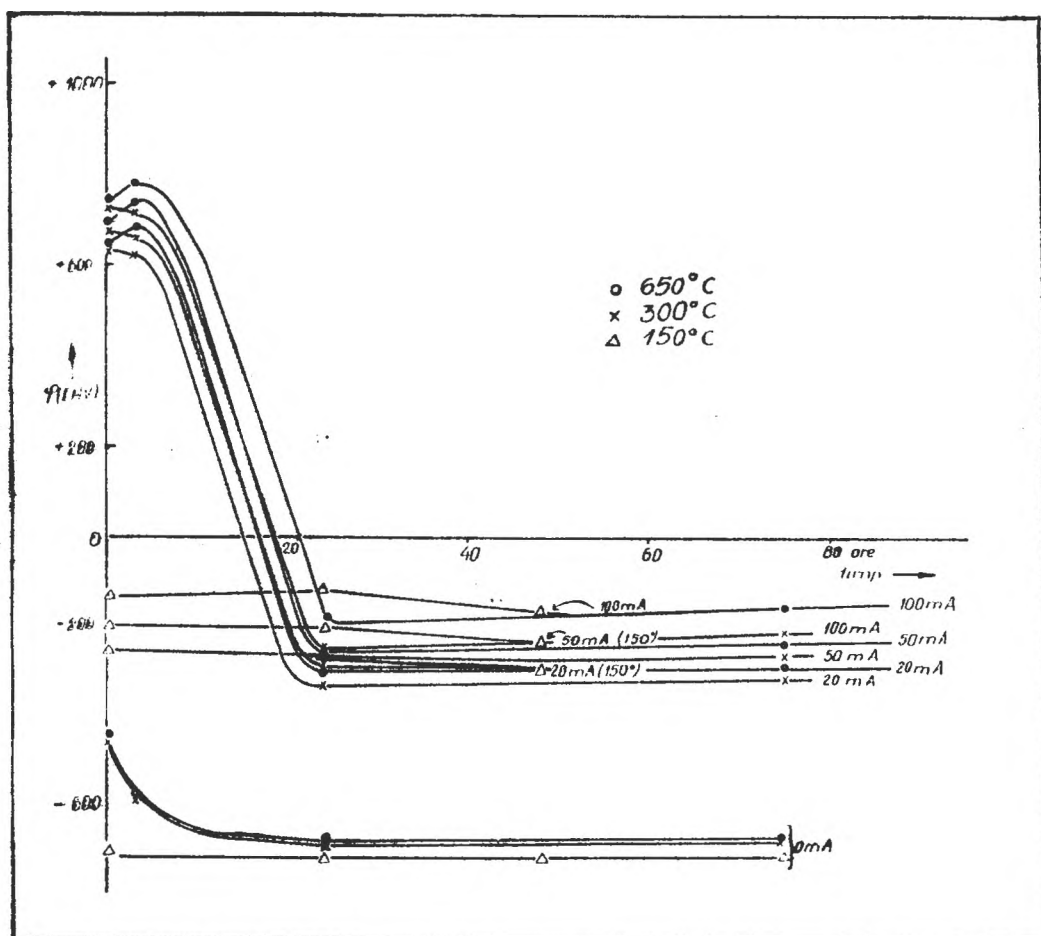


Fig. 2. Variația polarizării electrodului de platină paladiată în funcție de timp. (S-au ales 3 temperaturi de preîncălzire și 3 intensități de curent.)

dinamic. În figură s-au reprezentat variațiile de potențial de electrod la $I = 0, 20, 50$ și respectiv 100 mA, la trei temperaturi de preîncălzire a electrodului. Abaterile spre valori mult mai pozitive decât cele care se calculează pentru potențialul de oxidare al metanolului la CO_2 în condițiile experimentale (potențialul de echilibru $\varphi_e \approx -900$ mV [7]) constituie o dovadă a polarizării electrodului studiat, din cauza ireversibilității proceselor de electrod. Polarizarea crește cu temperatura de preîncălzire a electrodului — la un timp de contact electrod-soluție dat — și scade cu timpul pentru o temperatură de preîncălzire și o intensitate de curent determinate (fig. 2). Dacă timpul de contact depășește 24 ore, polarizarea se stabilizează la o valoare constantă, cu atât mai ridicată cu cât temperatura de preîncălzire e mai înaltă.

Prin urmare, pentru a reduce la minim polarizarea electrodului de platină paladiată la oxidarea anodică a CH_3OH în soluție alcalină, trebuie să se evite încălziri ale electrodului peste temperatura de 250°C . Dacă din anumite motive negrul de paladiu suferă o încălzire înainte de electroliză (sinterizare sau presare), scăderea

apreciabilă de polarizare se înregistrează numai după un contact cu soluția alcalină de metanol de cel puțin 24 ore (timp de formare).

Deoarece încălzirea electrodului s-a efectuat în prezența aerului, credem că polarizarea se datorează unor limitări în reacția de oxidare impuse de cinetica etape de adsorbție. Nu este exclusă nici contribuția unor limitări impuse de transportul de masă (difuzie) spre electrod, dar limitarea de către transferul de sarcină nu poate fi însemnată în domeniul de potențial explorat, în care polarizările $\varphi - \varphi_0$ sînt de ordinul citorva sute de mV. Indicații în acest sens ne poate oferi energia de activare a procesului de oxidare la diverse polarizări.

La valori mici ale polarizării $\varphi - \varphi_0$ unde φ_0 reprezintă mereu potențialul staționar măsurat experimental, energia de activare a procesului de oxidare e măsurată de activarea transferului de sarcină. Pe măsură însă ce polarizarea crește procesul limitativ încetează să mai fie transferul de sarcină și devine sau transportul de masă (difuzie) sau adsorbția, eventual amîndouă, energia de activare a oxidării tinzînd treptat spre valoarea energiei de activare a adsorbției sau a difuziei. Se știe că activarea fenomenelor difuzive nu reclamă mai mult de cîteva kcal/mol, pe cînd activarea reacțiilor de adsorbție, comparabilă cu activarea reacțiilor chimice, necesită mai bine de 10 kcal/mol.

Ca și la reacțiile chimice, viteza reacției electrochimice exprimată prin intensitatea (densitatea) curentului variază cu temperatura conform legii lui Arrhenius:

$$I = B \exp - \frac{\Delta H_{ap}^{\ddagger}}{RT}$$

unde ΔH_{ap}^{\ddagger} este energia de activare aparentă, iar B o constantă înglobînd printre altele numărul de electroni schimbați în reacția de electrod, numărul lui Faraday, suprafața electrodului și concentrația de volum a reactantului. Reprezentînd grafic $\log I$ în funcție de T^{-1} se obține o dreaptă, din a cărei pantă se poate determina ΔH_{ap}^{\ddagger} . Calculele s-au efectuat în soluții avînd diverse temperaturi: 25, 35 și 50°C, la valori ale potențialului φ egale cu -400, -350, -300 și -200 mV cu electrod neîncălzit — imediat după introducerea în soluție și după o ședere de 24 ore în aceasta (coloanele I și II) — și cu electrod preîncălzit la 600°C după o ședere de 24 ore în soluție (coloana III tab. 2). Din datele tabelului rezultă că energia de activare este mare la oxidarea pe anod neîncălzit și proaspăt introdus în soluția alcalină de metanol (coloana I), ceea ce atestă o cinetică controlată de adsorbție, atît la polarizări mijlocii (-400 mV) cît și la polarizări mai mari (-200 mV;) v. tab. 3). Păstrînd în

Tabel 2

Variația energiei de activare cu polarizarea. I: Electrod neîncălzit și proaspăt introdus; II: Același după contact de 24 ore; III: Electrod preîncălzit la 600°, după un contact de ~ 24 ore

φ (mV)	ΔH_{ap} (kcal/mol)		
	I	II	III
-400	21,2	2,3	8,8
-350	18,3	5,1	10,3
-300	15,2	7,8	7,4
-200	12,3	17,9	5,6

Tabel 3

Variația potențialelor staționare cu temperatura

Soluția	φ_0 (mV)		
	Temperatura (°C)		
	25	35	50
I	-680	-711	-747
II	-600	-686	-709
III	-678	-698	-709

soluție timp de 24 ore același electrod oxidarea se va face cu o energie de activare variabilă: la polarizări mijlocii ΔH_{ap}^{\ddagger} calculat relevă o cinetică controlată de difuzie, pe când la polarizări mai mare limitarea cinetică se pare că s-ar datora adsorbției (coloana II). Lucrurile se inversează oarecum la electrodul preîncălzit la 600°C, și păstrat circa 24 ore în contact cu soluția alcalină de metanol (coloana III, tab. 2).

BIBLIOGRAFIE

1. M. Prigent, Raport IFP No 7680 și 8123.
2. W. Vielstich, *Hydroc. Fuel Cell Technol.*, Academic Press Inc., New York, 1965, p. 79.
3. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Hydroc. Fuel Cell Technol.*, Academic Press Inc., New-York, 1965, p. 91.
4. S. Tanaka, *Z. Elektrochem.*, **35**, 38(1929).
5. T. Takamura, K. Minamiyama, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 33(1956).
6. M. Prigent, *Rev. Français Pétrole*, **19** (6), 1(1964).
7. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars & Co, Paris, 1963.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА (I)

Окисление на палладированном платиновом аноде в щелочной среде

(Резюме)

Авторы исследовали влияние температуры предварительного нагрева электрода и времени контакта электрод-раствор при анодном окислении метанола на палладированном платиновом электроде. Наблюдается сильная поляризация предварительно нагретого электрода при температурах более 300°C и снижение поляризации со временем. Вычисление кажущейся энергии активирования процесса окисления свидетельствует о кинетике, определяемой адсорбцией в случае окисления на электродах, недавно помещённых в растворе, и о переменной кинетике (определяемой адсорбцией или диффузией) в зависимости от поляризации, у электрода, продержанного длительное время в растворе (не нагретого или предварительно нагретого).

L'ÉLECTROOXYDATION DU MÉTHANOL (I)

Oxydation sur anode de platine palladié en milieu basique

(Résumé)

On a observé l'influence de la température de préchauffement de l'électrode et du temps de contact électrode-solution dans l'oxydation anodique du méthanol sur électrode de platine palladié. On remarque une polarisation puissante de l'électrode préchauffée aux températures supérieures à 300°C et une diminution de la polarisation avec le temps. L'évaluation de l'énergie d'activation apparente du processus d'oxydation atteste une cinétique contrôlée d'adsorption dans le cas d'oxydation sur électrodes nouvellement introduites dans la solution, ainsi qu'une variable (contrôlée par l'adsorption ou la diffusion) en fonction de polarisation, à l'électrode conservée plus longtemps dans la solution (non-chauffée ou préchauffée).

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATO-CHROM(III)-IONS. (X)
Neue Substitutionsprodukte von $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit o-Anisidin und o-Phenetidin

ION GĂNESCU, CSABA VÁRHELYI und DIDINA OPRESCU

In Fortsetzung unserer systematischen präparativen Arbeit [1—4] über Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und primären aromatischen Aminen mit pK—Werten 9 bis 16, ohne Verwendung von Lösungsmitteln, haben wir auch die Wechselwirkung von ortho-Anisidin (pK = 9,70) und ortho-Phenetidin (pK = 9,31) mit dem obenerwähnten Chrom(III)-Komplexsalz untersucht.

Nach Erwärmen der Mischung der Komponenten entstehen auch in diesem Falle reinecke-salzanaloge Verbindungen nach der Gleichung:



Die neuen Tetrathiocyanato-diamin-chromiat-anionen:

$[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]^-$ und $[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]^-$ sind stellungs-isomere Komplexe mit den früher beschriebenen $[Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]^-$ und $[Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]^-$ [3]. Diese stellungsisomeren Anilinderivate unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeit, ihre thermische Stabilität und Salzbildungs-fähigkeit. Die para-Stellungsisomere bilden leicht wohlkristallisierende Salze mit den Chlorhydraten der aliphatischen und heterocyclischen Amine. Die entsprechenden ortho-Isomere sind rotviolette, ölige Substanzen, die auch nach 3—4 tägigem Stehenlassen nicht kristallin werden. Aus alkoholischen Lösungen kann man aber die Komplexanionen mit den Chlorhydraten der Alkaloiden, mit Schwermetallsalzen, wie $AgNO_3$, $TlNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$, als auch mit Kobalt(III)aminkomplexen ausscheiden. Die Zusammensetzung der neuen Komplexanionen wurde auf präparativem Wege bestimmt. Es wurden 23 Ammoniumsalze, bzw. Kobalt(III)aminderivate aus den verdünnten alkoholischen Lösungen der o-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ und o-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$ durch doppelte Umsetzung dargestellt.

Die Amin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ und Amin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$ salze mit farblosen N-Basen sind rotviolette, kristallinische Substanzen. Der Austausch von zwei NCS-Gruppen im $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ mit o-Anisidin, bzw. o-Phenetidin verursacht eine Verschiebung der Farbe von blauviolett nach rotviolett. Der Vergleich der Spektren der Amin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ und Amin. $H[Cr(NCS)_4(\text{Phenetidin})_2]$ mit dem des Ammoniumreineckeates zeigt, dass beim Austausch von zwei NH_2 -Gruppen im $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ gegen aromatische Amine, die erste Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen verschoben ist.

In den Spektren der isomeren ortho- und para-Anisidin-, bzw. ortho und para-Phenetidin-Derivate wurden keine wesentlichen Differenzen beobachtet. Der Vergleich der von Chamberlain und Bailar [5] und Fujita und Mitarbeiter [6] untersuchten IR-Spektrogramme einiger klassischen ammoniak- und äthylen-diaminhaltiger Chrom(III)komplexe mit den Ultrarotspektren der Amin, $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$ und $Amin.H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ zeigt, dass die Valenzschwingungsfrequenzen der $\nu C \equiv N$ und $\nu C - S$ der NCS-Gruppe durch den Koordinationseffekt nur sehr wenig beeinflusst sind.

Beschreibung der Versuche. *Amin. $H[Cr(NCS)_4(Amin)_2]$ -Lösung:* In einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyerkolben werden 0,1 mol entwässertes $K_2[Cr(NCS)_6]$ (53 g) und 0,6 Mol ortho-Anisidin, bzw. ortho-Phenetidin innig vermischt und etwa 4–5 Stunden auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt. Die rückständige breiartige Masse wird nach in früheren Arbeiten [1,2] beschriebener Methode verarbeitet, und dann in 500 ml Äthanol gelöst. Je 50 ml von diesen Stammlösungen enthalten 10 mMol o-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$, bzw. o-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$.

Alkaloid, $H Cr(NCS)_4(Amin)_2$ -Verbindungen. Allgemeine Darstellungsmethode: Je 20 mMol von Alkaloiden werden mit 10 ml konz. Salzsäure behandelt und das entstandene Chlorhydrat in 80–100 Wasser gelöst, mit 50 ml alkoholischer Lösung der Chrom(III)komplexe behandelt und die ausgeschiedene kristallinische Massen werden analoger Weise, wie in früheren Mitteilungen, verarbeitet [1, 2] Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausbeuten der Synthesen, die chemischen Analysendaten und die Löslichkeit im Wasser der 7 neuen Verbindungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Neue Reineckesalz-Analoga vom Typ: Alkaloid. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$, und Alkaloid. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$

Nr.	Verbindung	Mol-Gew.	Ausb. % d.Th	Löslichkeit (Mol/lit)	Charakteristik		Analyse	
							Ber.	Gef.
1	Chinidin.H.o-Anis.R*	855,9	83	$1,10 \cdot 10^{-3}$	Unregelmässige, rotviolette Prismen	Cr	6,06	5,93
						S	14,95	14,87
2	Cinchonin H.o-Anis. R*	825,9	69	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Unregelmässige, rotviolette Platten	Cr	6,29	6,25
						S	15,50	15,62
3	Cinchonidin H.o-Anis R*	825,9	71	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Rotviolette, dünne Prismen	Cr	6,29	6,12
						S	15,50	15,44
4	Codein. H.o-Anis.R*	830,9	90	$2 \cdot 10^{-3}$	Rotviolette, mikrokristalline Masse	Cr	6,27	6,40
						S	15,41	15,33
5	Brucin H.o-Anis.R*	926,0	87	$8,8 \cdot 10^{-4}$	Rotviolette, grosse Tafeln	Cr	5,61	5,78
						S	13,07	12,89
6	Codein H.o-Phenet. R**	857,9	97	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Rotviolette, mikrokristalline Masse	Cr	6,06	5,99
						S	14,92	14,83
7	Brucin.H.o-Phenet. R**	953	86	$9,02 \cdot 10^{-4}$	Rotviolette, mikrokristalline Masse	Cr	5,46	5,53
						S	13,43	13,33

* o-Anis. R = $[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ -

** o-Phenet. R = $[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$ -

Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodometrischem Wege, der Thiocyanengehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt. Die Löslichkeit der Substanzen im Wasser bei Zimmertemperatur (21–22°C) wurde auf jodometrischem Wege bestimmt.

$[Co(DH)_2(Amin)_2][Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ und $[Co(DH)_2(Amin)_2][Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$. Allgemeine Darstellungsmethode: 5 mMol $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$, 10 mMol Dimethylglyoxim $[(DH)_2]$ und

15 mMol Amin (verschiedene aromatische und heterocyclische Amine) werden in 40 ml 70 proz. Äthanol nach der üblichen Methode mit einem starken Luftstrom oxydiert, mit Wasser auf 200 ml Volumen aufgefüllt, filtriert, und dann mit 2 mMol o-Anisidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$, bzw. o-Phenetidin. $H[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$ in 10 ml Äthanol behandelt. Die ausgeschiedenen kristallinischen Massen werden nach 15–20 Minuten abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die Charakterisierung und die Analysendaten der 17 neuen Komplexverbindungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

. Tabelle 2

Neue Komplexsalze vom Typ $[Co(DH)_2(Amin)_2][Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$ und $[Co(DH)_2(Amin)_2][Cr(NS)]_1(o\text{-Phenetidin})_2]$

Nr.	Verbindung	Mol-Gew.	Ausb. % d. Th.	Charakteristik		Analyse	
						Ber.	Gef.
8	$[Co(DH)_2(Pyridin)_2]o\text{-Anis.R}$	975,7	70	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	11,33 13,07	11,42 12,89
9	$[Co(DH)_2(\beta\text{-Picolin})_2]o\text{-Anis.R}$	1007,7	66	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	11,02 12,69	11,10 12,60
10	$[Co(DH)_2(\gamma\text{-Picolin})_2]o\text{-Anis.R}$	1007,7	63	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	11,02 12,69	11,21 12,48
11	$[Co(DH)_2(Anilin)_2]o\text{-Anis.R}$	1007,7	74	Recktanguläre, gelbbraune Prismen	Co+Cr S	11,02 12,69	10,80 12,55
12	$[Co(DH)_2(p\text{-Toluidin})_2]o\text{-Anis.R}$	1035,8	81	Gelbbraune Platten	Co+Cr S	10,72 12,36	10,40 12,46
13	$[Co(DH)_2(o\text{-Anisidin})_2]o\text{-Anis.R}$	1067,8	77	Gelbbraune, unregelmässige Platten	Co+Cr S	10,39 12,01	10,36 12,24
14	$[Co(DH)_2(Pyridin)_2]o\text{-Phenet.R}$	1007,8	73	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	11,01 12,69	11,20 12,53
15	$[Co(DH)_2(\beta\text{-Picolin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1035,8	60	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	10,47 12,36	10,76 12,39
16	$[Co(DH)_2(\gamma\text{-Picolin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1035,8	58	Hellrotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	10,47 12,36	10,66 12,29
17	$[Co(DH)_2(Anilin)_2]o\text{-Phenet.R}$	1035,8	71	Gelbbraune Tafeln	Co+Cr S	10,47 12,36	10,67 12,30
18	$[Co(DH)_2(p\text{-Toluidin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1063,8	82	Braune, unregelmässige Prismen	Co+Cr S	10,40 12,05	10,30 12,11
19	$[Co(DH)_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1135,8	88	Rotbraune Dendryte	Co+Cr S	9,77 11,27	9,84 11,32
20	$[Co(DH)_2(o\text{-Anisidin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1095,8	72	Braune, unregelmässige Prismen	Co+Cr S	10,13 11,68	10,35 11,52
21	$[Co(DH)_2(p\text{-Phenetidin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1123,9	77	Braune mikrokrist. Masse	Co+Cr S	9,87 11,39	9,91 11,22
22	$[Co(DH)_2(o\text{-Phenetidin})_2]o\text{-Phenet.R}$	1123,9	70	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co+Cr	9,87 11,39	9,82 11,44

Alle diese Verbindungen sind im Wasser, sehr schwer löslich, unlöslich in apolaren organische Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Einige Derivate lösen sich auch in Methanol und in höheren Alkoholen. Die besten Lösungsmittel für diese Substanzen sind Aceton, Methyl-äthyl-Keton, Acetylaceton, Äthylacetat, Dimethylformamid und Pyridin. Die Löslichkeit der obenerwähnten Komplexe ist völlig analog mit den Derivaten anderer Thiocyanato-chrom(III)-säuren wie $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, $H[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$, $H[Cr(NCS)_4(Toluidin)_2]$ und $H_2[Cr(NCS)_4]$ mit denselben Komplexkationen.

Tabelle

UV-Spektraldaten von einigen Amin. $H[Cr(NCS)_4 \text{ Amin}]_2$ -salzen und $K_3[Cr(NCS)_6]$

Nr.	Verbindung	$\lambda_1 m\mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2 m\mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3 m\mu$	$\log \epsilon_3$	$\lambda_4 m\mu$	$\log \epsilon_4$	$\lambda_5 m\mu$	$\log \epsilon_5$
1	$K_3[Cr(NCS)_6]$	550	2,01	410 _i	1,98 _i	380	1,90	310	4,24	240 _i	4,40
2	$Py.H[Cr(NCS)_4-$ $(Pyridin)_2]$	532	1,93	410 _i	1,85 _i	385	2,05	325	4,12	240 _i	4,40
3	$Brucin.H. [Cr(NCS)_4$ $(o-Anis)_2]$	535	2,20	410 420 _i	2,00	390 _i	2,10	315	4,20	240 _i	4,33
4	$Brucin.H.$ $[Cr(NCS)_4(o-Phenet)_2]$	535	2,10	410	2,05	385 _i	1,96	315	4,25	240 _i	4,35
5	$NH_4[Cr(NCS)_4-$ $(NH_3)_2]$	525	2,05	—	—	395	1,95	308	4,27	235	4,37

* i = Inflexionspunkt.

Die Lichtabsorption von Brucin. $H[Cr(NCS)_4(o-Anisidin)_2]$ und Brucin. $H[Cr(NCS)_4(o-Phenetidin)]$ wurde in Methanol gemessen. Die Spektraldata der obenerwähnten Salze im Vergleich mit denen de $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ und $K_3[Cr(NCS)_6]$ sind in Tabelle 3 ersichtlich.

Die Ultrarotspektren der o-Anisidin- und o-Phenetidin-derivaten wurden als Kaliumbromid Präparat untersucht.

In diesen Spektrogrammen erscheinen die $\nu_C = N$ Valenzschwingungsfrequenzen bei 2085, bzw. 2080 cm^{-1} und die entsprechenden $\nu_C - S$ Valenzschwingungsfrequenzen bei 765, bzw. 770 cm^{-1} . Bei den klassischen ammoniak- und äthylendiaminhaltigen Chrom(III)komplexen treten diese Frequenzen bei 2060–2080 cm^{-1} , bzw. um 730–750 cm^{-1} [7, 8] auf. Dieses Phänomen ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Cr–NCS-Bindung.

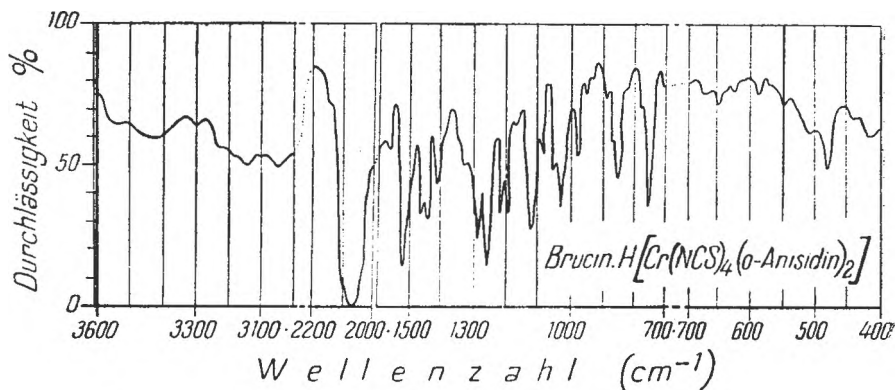
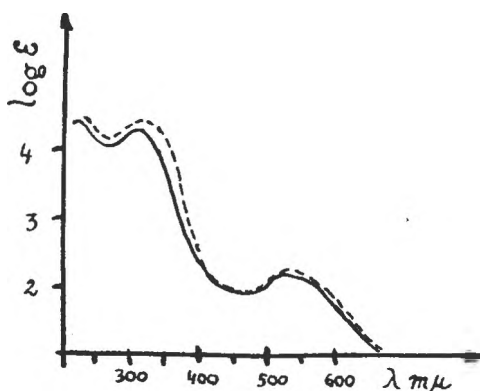
In diesen Spektrogrammen werden bei 3120, 3140 cm^{-1} bzw. bei 3240, 3210 cm^{-1} die ν_{N-C} Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet. Die Verschiebung gegenüber dem freien, nichtkoordinierten o-Anisidin und o-Phenetidin beträgt 150–200 cm^{-1} , woraus folgt, dass die Co–N (Amin)-Bindung einen kovalenten Charakter hat.

LITERATUR

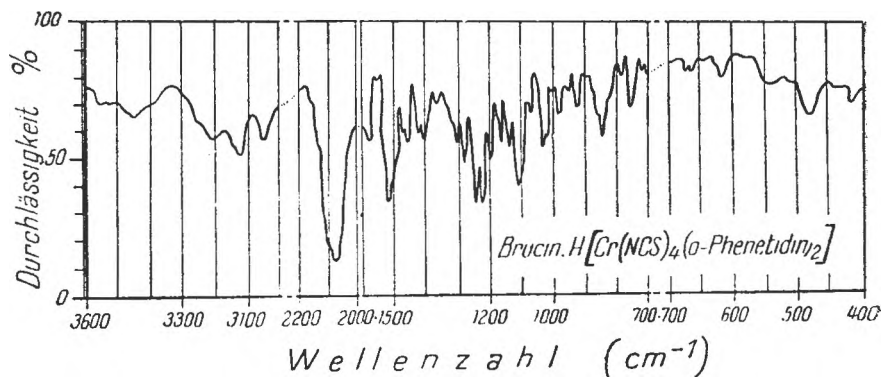
1. I. Gănescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 12 (1), 103 (1967).
2. I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Rev. roumaine Chim., 12 (4), 395 (1967).
3. R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Z. anorg. Chem., 357, (3), 140 (1968)
4. Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Oprescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 13 (2) 41 (1968).
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)

A b b. 1. Absorptionsspektren von:

- ... Brucin.H $[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$.
- Brucin.H $[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$.



A b b. 2. Ultrarotspektrum von Brucin.H $[Cr(NCS)_4(o\text{-Anisidin})_2]$

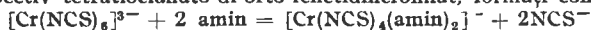


A b b. 3. Ultrarotspektrum von Brucin.H $[Cr(NCS)_4(o\text{-Phenetidin})_2]$

CONTRIBUȚII LA CHIMIA IONULUI HEXATIOCIANATO-CROMIC.(X)
 Noi produși de substituție ai $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu orto-anisidină și orto-fenetidină

(R e z u m a t)

Continuind studiul reacțiilor de substituție ale $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu amine aromatice având valor de $pK = 9-15$, se descriu în lucrarea de față doi anioni noi compleși: tetratiocianato-di-orto-anisidincromiat, respectiv tetratiocianato-di-orto-fenetidincromiat, formați conform ecuației:



Spre deosebire de izomerii obținuți cu para-anisidină respectiv para-fenetidină, acești anion nu formează săruri cristaline, bine definite cu majoritatea clorhidraților aminelor alifaticе și heterociclice. S-au obținut însă 7 derivați cu alcaloizi (vezi tabelul 1) și cu cationi compleși cobalt-aminici de tipul diacido-tetraminic (17 derivați: vezi tabelul 2).

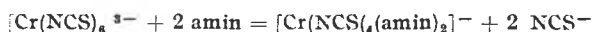
Din datele spectroscopice în UV și IR s-au tras concluzii referitoare la structura acestor compuși în comparație cu reineckeati și respectivi.

К ХИМИИ ГЕКСАТИОЦИАНАТОХРОМОВОГО ИОНА.(X)

Новые продукты замещения $K_3 [Cr(NCS)_6]$ орто-анизидином и орто-фенетидином

(Резюме)

Продолжая исследование реакций замещения $K_3[Cr(NCS)_6]$ ароматическими аминами имеющими значения $pK=9-15$, авторы описывают в настоящей статье два новых комплексных аниона: тетратиоцианато-ди-орто-анизидин-хромият, соответственно тетратиоцианато-ди-орто-фенетидин-хромият, образованных согласно уравнению:



В отличие от изомеров, полученных с пара-анизидином, соответственно с пара-фенетидином, эти анионы не образуют хорошо определённых кристаллических солей с большинством хлоргидратов алифатических и гетероциклических аминов. Получено однако 7 производных с алкалоидами (см. табл.1) и с кобальтамиными комплексными катионами диацидо-тетраминного типа (17 производных: см. табл. 2).

Из спектроскопических данных в УФ и ИК областях сделаны выводы о структуре этих соединений по сравнению с соответствующими реинекатами.

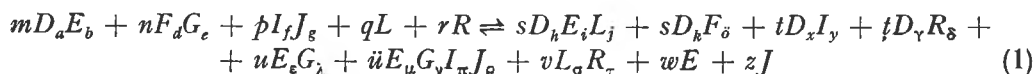
CONEXIUNEA ECHILIBRELOR REACȚIILOR CU PARTENERI PRECIPITAȚI. APLICAȚII ÎN CHIMIA ANALITICĂ

de

IOAN AL. CRIȘAN

*Lucrare prezentată la cea de-a doua sesiune științifică a Institutului pedagogic de 3 ani din Baia
Mare, în 6-7 mai 1967*

Într-o lucrare anterioară [1] consacrată conexiunii echilibrului reacțiilor complexe de substituție și aditie care se petrec în soluție între reactanți participanți și reactanți neparticipanți la alte echilibre, ca de exemplu reacția complexă :



s-a arătat că constanta globală (clasică), notată K , a echilibrului stoechiometric al unei reacții oarecare, are forma :

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} = \frac{S_D \cdot c_0^{\Sigma D - S_0 - \Sigma L} \cdot \beta^{\Sigma D}}{S_L \cdot S_0^{\Sigma D - \Sigma L} \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma L}} \quad (2)$$

unde :

– Π_D și Π_L sînt produșii tuturor constantelor de stabilitate ale partenerilor reacției parțial disociați din membrul drept (Π_D), respectiv din membrul sting (Π_L), ridicate fiecare la puterea factorului stoechiometric respectiv,

– c_0 este concentrația analitică inițială a unui reactant a cărui transformare se urmărește în reacția dată și care este socotit drept reactant principal sau reactant independent (toți ceilalți reactanți se consideră dependenți),

– β este gradul de transformare al reactantului independent (principal) în reacția dată,

– S_0 este coeficientul stoechiometric al reactantului independent,

– S_D este produsul tuturor coeficienților stoechiometrici din membrul drept al reacției, ridicat fiecare la puterea sa,

– S_L este produsul coeficienților stoechiometrici ai reactanților dependenți, ridicat fiecare la puterea sa,

– Σ_D este suma tuturor coeficienților stoechiometrici din membrul drept al reacției, iar

– Σ_L este suma coeficienților stoechiometrici ai reactanților dependenți din membrul sting al reacției.

În prezent nu se cunosc încă toate constantele de disociere ale părții solvite a precipitatelor care provin de la acizi slabi și mijlocii și de la baze slabe și mijlocii, cu care se lucrează curent în analiza chimică, datorită unei vechi și greșite concepții,

după care în toate cazurile partea solvită a unui precipitat (indiferent de tipul precipitatului) este total disociată. Deoarece se cunosc în marea majoritate a cazurilor constantele cunoscute sub vechea denumire de „produs de solubilitate” (denumirea modernă este de constante de solubilitate[2]), este necesar să se exprime constanta globală de echilibru a unei reacții oarecare, de exemplu a reacției (1) și în funcție de acest ultim tip de constante.

Dacă se consideră de exemplu că în reacția (1) substanțele D_aE_b , F_dG_e , D_kF_0 , D_xI_y și $D_\gamma R_8$ sînt precipitate, se pot scrie relațiile :

$$K_{s_{D_aE_b}} = \frac{[D_aE_b]}{K_{D_aE_b}} \quad (3) \quad K_{s_{F_dG_e}} = \frac{[F_dG_e]}{K_{F_dG_e}} \quad (4)$$

$$K_{s_{D_kF_0}} = \frac{[D_kF_0]}{K_{D_kF_0}} \quad (5) \quad K_{s_{D_xI_y}} = \frac{[D_xI_y]}{K_{D_xI_y}} \quad (6) \quad K_{s_{D_\gamma R_8}} = \frac{[D_\gamma R_8]}{K_{D_\gamma R_8}} \quad (7)$$

unde $K_{s_{D_aE_b}}$, $K_{s_{F_dG_e}}$, $K_{s_{D_kF_0}}$, $K_{s_{D_xI_y}}$ și $K_{s_{D_\gamma R_8}}$ sînt constantele de solubilitate (produșii de solubilitate), iar $K_{D_aE_b}$, $K_{F_dG_e}$, $K_{D_kF_0}$, $K_{D_xI_y}$ și $K_{D_\gamma R_8}$ sînt constantele globale (clasice) de stabilitate (formare) ale substanțelor respective, iar $[D_aE_b]$, $[F_dG_e]$, $[D_kF_0]$, $[D_xI_y]$ și $[D_\gamma R_8]$ sînt concentrațiile molare ale substanțelor respective solvite și nedisociate, la echilibrul stoichiometric al disocierii acestor substanțe.

Pe de altă parte, dacă se scrie expresia legii acțiunii maselor pentru reacția (1) și se ține cont de formula (2), rezultă :

$$K = \frac{[D_kE_iL_j]^s [D_kF_0]^s [D_xI_y]^t [D_\gamma R_8]^f [E_dG_\lambda]^u [F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]^h [L_\sigma R_\tau]^v [E]^w [J]^z}{[D_aE_b]^m [F_dG_e]^n [I_fJ_g]^p [L]^q [R]^r} = \frac{K_{D_kE_iL_j}^s \cdot K_{D_kF_0}^s \cdot K_{D_xI_y}^t \cdot K_{D_\gamma R_8}^f \cdot K_{E_dG_\lambda}^u \cdot K_{F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho}^h \cdot K_{L_\sigma R_\tau}^v}{K_{D_aE_b}^m \cdot K_{F_dG_e}^n \cdot K_{I_fJ_g}^p} \quad (8)$$

Împărțind acum ambii membri ai egalității (8) cu concentrațiile moleculelor disolvite și nedisociate ale precipitatelor din membrul drept al reacției (1), ridicate fiecare la puterea factorilor stoichiometrici respectivi și înmulțind ambii membri ai egalității (8) cu concentrațiile moleculelor disolvite și nedisociate ale precipitatelor din membrul stîng al reacției (1), ridicate fiecare la puterea factorilor stoichiometrici respectivi, se obține :

$$K \cdot \frac{[D_aE_b]^m [F_dG_e]^n}{[D_kF_0]^s [D_xI_y]^t [D_\gamma R_8]^f} = \frac{[D_kE_iL_j]^s [E_dG_\lambda]^u [F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]^h [L_\sigma R_\tau]^v [E]^w [J]^z}{[I_fJ_g]^p [L]^q [R]^r} \quad (9)$$

respectiv :

$$K \cdot \frac{[D_aE_b]^m [F_dG_e]^n}{[D_kF_0]^s [D_xI_y]^t [D_\gamma R_8]^f} = \frac{K_{D_kE_iL_j}^s \cdot K_{E_dG_\lambda}^u \cdot K_{F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho}^h \cdot K_{L_\sigma R_\tau}^v}{K_{I_fJ_g}^p} \cdot \frac{K_{s_{D_aE_b}}^m \cdot K_{s_{F_dG_e}}^n}{K_{s_{D_kF_0}}^s \cdot K_{s_{D_xI_y}}^t \cdot K_{s_{D_\gamma R_8}}^f} \quad (10)$$

Prin generalizarea formulei (10) se mai poate scrie :

$$K \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{LP}}{\Pi_{DP}} \quad (11)$$

unde s-a notat cu :

— Π_{CD} și Π_{CL} produsul concentrațiilor molare ale părții solvite a precipitatelor din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției (1), ridicate fiecare la puterea factorilor stoichiometrici respectivi,

— Π_{DP} și Π_{LP} produsul constantelor de solubilitate (produșilor de solubilitate) ale precipitatelor din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției (1), ridicate fiecare la puterea factorului stoichiometric propriu,

— Π'_D și Π'_L în acest caz reprezintă numai produsul constantelor de stabilitate ale partenerilor solviți și parțial disociați din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției (1), ridicate fiecare la puterea factorului stoichiometric respectiv.

Considerînd gradul de transformare β al unui reactant principal solubil (de ex. $I_f J_g$), definit ca fiind :

$$\beta = \frac{\text{număr de moli de reactant solubil transformați în reacție}}{\text{număr total de moli de reactant solubil existenți inițial}} \quad (12)$$

și notînd cu c_0 concentrația analitică inițială a reactantului principal solubil, se pot exprima [1] toate concentrațiile tuturor celorlalți parteneri ai reacției (1) în funcție de β și de c_0 , iar după înlocuirea lor în egalitatea (9), ordonînd termenii, rezultă :

$$K \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{s^s u^u \dot{u}^{\dot{u}} v^v w^w z^z \cdot c_0^{s+u+\dot{u}+v+w+z-p-q-r} \cdot \beta^{s+u+\dot{u}+v+w+z}}{p^{s+u+\dot{u}+v+w+z-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} \quad (13)$$

Dacă se generalizează egalitatea (13), se mai poate scrie :

$$K \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{S_D'' \cdot c_0^{\Sigma_D'' - S_0 - \Sigma_L''} \cdot \beta^{\Sigma_D''}}{S_L'' \cdot S_0^{\Sigma_D'' - \Sigma_L''} \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma_L''}} \quad (14)$$

unde termenii notați cu S'' și cu Σ'' au semnificațiile termenilor S și Σ din formula (2), cu deosebirea că nu se iau în calcul coeficienții stoichiometrici ai partenerilor precipitați ai reacției, iar S_0 este coeficientul stoichiometric al reactantului principal solubil (aici $S_0 = p$). Egalînd membrii din dreapta ai expresiilor (11) și (14), se obține :

$$\frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{LP}}{\Pi_{DP}} = \frac{S_D'' \cdot c_0^{\Sigma_D'' - S_0 - \Sigma_L''} \cdot \beta^{\Sigma_D''}}{S_L'' \cdot S_0^{\Sigma_D'' - \Sigma_L''} \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma_L''}} \quad (15)$$

Dacă se notează :

$$\Pi_p = \frac{\Pi'_D \cdot \Pi_{Lp}}{\Pi'_L \cdot \Pi_{Dp}} \quad (16) \quad \text{și} \quad S_p^* = \frac{S_D^*}{S_L^* \cdot S_0^{\Sigma''_D - \Sigma''_L}} \quad (17)$$

formula (15) se mai poate scrie :

$$S_p^* \cdot c_0^{\Sigma''_D - S_0 - \Sigma''_L} \cdot \beta^{\Sigma''_D} - \Pi_p \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma''_L} = 0 \quad (18)$$

După ridicarea termenului $(1 - \beta)$ la puterea $S_0 + \Sigma''_L$, se obține :

$$S_p^* \cdot c_0^{\Sigma''_D - S_0 - \Sigma''_L} \cdot \beta^{\Sigma''_D} - (-1)^{S_0 + \Sigma''_L} \cdot C_{S_0 + \Sigma''_L}^{S_0 + \Sigma''_L} \cdot \Pi_p \cdot \beta^{S_0 + \Sigma''_L} + \dots + \\ + C_{S_0 + \Sigma''_L}^3 \cdot \Pi_p \cdot \beta^3 - C_{S_0 + \Sigma''_L}^2 \cdot \Pi_p \cdot \beta^2 + C_{S_0 + \Sigma''_L} \cdot \Pi_p \cdot \beta - \Pi_p = 0 \quad (19)$$

(aici $C_{S_0 + \Sigma''_L}^x$ reprezintă combinații de $S_0 + \Sigma''_L$ elemente, luate câte x , iar $x = 1, 2, 3, \dots, S_0 + \Sigma''_L$).

Expresia (19) este ecuația generală a gradului de transformare al unui reactant principal solubil într-o reacție oarecare cu parteneri precipitați. Această ecuație se poate aplica tuturor reacțiilor de solubilizare a unor precipitate, de formare a unor precipitate sau reacțiilor mai complexe cu reactanți precipitați și produși de reacție precipitați. Este evident că în fiecare caz concret se va obține o ecuație simplificată, specifică cazului dat.

Dacă se consideră gradul de formare β al unui produs principal solubil al reacției (1) de exemplu al produsului $L_\sigma R_\rho$, definit ca fiind :

$$\beta_f = \frac{\text{număr de moli de produs de reacție solubil formați în reacție}}{\text{număr de moli de produs de reacție solubil ce s-ar forma în reacția totală}} \quad (20)$$

și se notează cu c concentrația de produs de reacție solubil ce s-ar forma în reacția totală, se pot exprima [1] toate concentrațiile tuturor celorlalți parteneri ai reacției (1) în funcție de β și de c și după înlocuirea lor în egalitatea (9), ordonind termenii, rezultă :

$$K \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{s^s u^u i^i \bar{u}^{\bar{u}} w^w z^z \cdot c^{s+u+\bar{u}+v+w+z-p-q-r} \cdot \beta_f^{s+u+\bar{u}+v+w+z}}{v^s + u^u + \bar{u}^{\bar{u}} + w^w + z^z - p - q - r \cdot p^p \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1 - \beta_f)^{p+q+r}} \quad (21)$$

Generalizind egalitatea (21), se mai poate scrie :

$$K \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{S_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{of}}}{S_{fD} \cdot S_{of}^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}}} \quad (22)$$

unde :

- S_{fD} este produsul coeficienților stoechiometrici ai produșilor secundari solviți ai reacției, ridicat fiecare la puterea sa,
 - S_{fL} este produsul tuturor coeficienților stoechiometrici ai reactanților solubili ai reacției, ridicat fiecare la puterea sa,
 - Σ_{fD} este suma coeficienților stoechiometrici ai produșilor secundari solviți ai reacției,
 - Σ_{fL} este suma tuturor coeficienților stoechiometrici ai reactanților reacției,
 - S_{of} este coeficientul stoechiometric al produsului principal solubil al reacției
- Egalind expresia (11) cu (22), rezultă :

$$\frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} = \frac{S_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{of}}}{S_{fL} \cdot S_{of}^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}}} \quad (23)$$

Ținând cont și de egalitatea (16) și notind:

$$S_{fp} = \frac{S_{fD}}{S_{fL} \cdot S_{of}^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}}} \quad (24)$$

expresia (23) se mai poate scrie:

$$S_{fp} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{of}} \cdot \Pi_p \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} = 0 \quad (25)$$

După ridicarea termenului $(1 - \beta_f)$ la puterea Σ_{fL} , se obține:

$$S_{fp} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{of}} - (-1)^{\Sigma_{fL}} \cdot C_{\Sigma_{fL}}^{\Sigma_{fL}} \cdot \Pi_p \cdot \beta_f^{\Sigma_{fL}} + \dots + C_{\Sigma_{fL}}^3 \cdot \Pi_p \cdot \beta_f^3 - C_{\Sigma_{fL}}^2 \cdot \Pi_p \cdot \beta_f^2 + C_{\Sigma_{fL}} \cdot \Pi_p \cdot \beta_f - \Pi_p = 0 \quad (26)$$

(aici $C_{\Sigma_{fL}}^x$ reprezintă combinații de Σ_{fL} elemente, luate câte x , iar $x = 1, 2, 3, \dots, \Sigma_{fL}$).

Ecuația (26) este ecuația generală a gradului de formare al unui produs de reacție solvit, într-o reacție oarecare cu parteneri precipitați. Este evident că pentru fiecare caz concret se va obține o ecuație simplificată, specifică cazului respectiv.

În practica analitică este util a putea afla concentrația unui reactiv dependent solubil la echilibrul reacției (1) (de exemplu a reactantului R) în funcție de gradul de transformare al reactantului principal solubil. Dacă se exprimă [1] toate concentrațiile de echilibru ale reactanților și produșilor de reacție, cu excepția celei a reactantului urmărit, după înlocuirea lor în formula (9), se obține:

$$\frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} = \frac{S''_D \cdot c^{\Sigma''_D - S_0 - \Sigma''_L} \cdot \beta^{\Sigma''_D}}{S'''_L \cdot S_0^{\Sigma''_D - \Sigma''_L} \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma''_L} \cdot [R]^r} \quad (27)$$

unde:

$$\Sigma''_L = \Sigma''_L - \text{coeficientul stoechiometric al reactantului solvit exprimat} \quad (28)$$

și

$$S''_L = \frac{S''_L}{\text{coeficientul stoechiometric al reactantului exprimat, ridicat la puterea sa}} \quad (29)$$

iar ceilalți factori au semnificațiile de mai sus.

Din formula (27) se obține ușor concentrația căutată:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{S''_D \cdot c_0^{\Sigma''_D - S_0 - \Sigma''_L} \cdot \beta^{\Sigma''_D} \cdot \Pi'_L \cdot \Pi_{Dp}}{S'''_L \cdot S_0^{\Sigma''_D - \Sigma''_L} \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma''_L} \cdot \Pi'_D \cdot \Pi_{Lp}}} \quad (30)$$

În cazul în care se urmărește exprimarea concentrației de echilibru a unui produs de reacție solvit la echilibrul stoechiometric al reacției (1), de exemplu a reactantului J, printr-o deducție similară [1], se obține:

$$\frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} = \frac{S'''_D \cdot c_0^{\Sigma'''_D - S_0 - \Sigma'''_L} \cdot \beta^{\Sigma'''_D} \cdot [J]^z}{S''_L \cdot S_0^{\Sigma'''_D - \Sigma'''_L} \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma'''_L}} \quad (31)$$

unde :

$$\Sigma_D'' = \Sigma_D'' - \text{coeficientul stoechiometric al produsului de reacție exprimat} \quad (32)$$

și

$$S_D'' = \frac{S_D''}{\text{coeficientul stoechiometric al produsului de reacție exprimat, ridicat la puterea sa}} \quad (33)$$

Explicitînd și în acest caz concentrația căutată, rezultă :

$$[J] = \sqrt{x \frac{S_L'' \cdot S_0^{\Sigma_D'' - \Sigma_L''} \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma_L''} \cdot \Pi_D' \cdot \Pi_{L\beta}}{S_D'' \cdot S_0^{\Sigma_D'' - S_0 - \Sigma_L''} \cdot \beta^{\Sigma_D''} \cdot \Pi_L' \cdot \Pi_{D\beta}}} \quad (34)$$

În practica analitică este necesar să se exprime și concentrația unui reactant solubil (de exemplu a reactantului R) sau al unui produs de reacție solubil (de exemplu a produsului J) în funcție de gradul de formare al produsului principal solubil al reacției. Urmărind o cale analogă, se poate deduce :

$$[R] = \sqrt{\frac{S_{fD}' \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of}' - \Sigma_{fL}'} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD}} \cdot \Pi_L' \cdot \Pi_{D\beta}}{S_{fL}' \cdot S^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}'} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}'} \cdot \Pi_D' \cdot \Pi_{L\beta}}} \quad (35)$$

și :

$$[J] = \sqrt{\frac{S_{fL}' \cdot S_{of}'^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}'} \cdot (1 - \beta_f)^{S_0 + \Sigma_{fL}'} \cdot \Pi_D' \cdot \Pi_{L\beta}}{S_{fD}' \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{of}' - \Sigma_{fL}'} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD}} \cdot \Pi_L' \cdot \Pi_{L\beta}}} \quad (36)$$

unde S'_{fD} , S'_{fL} , Σ'_{fD} și Σ'_{fL} au semnificații similare cu a simbolurilor S_D'' , S_L'' , Σ_D'' și Σ_L'' .

Prin aplicarea formulilor de mai sus la diferite reacții chimice, se pot calcula imediat valorile unor concentrații de reactanți sau produși de reacție a căror cunoaștere permite căutarea și alegerea condițiilor concrete de lucru, atât în sinteza chimică, cât și în analiza chimică.

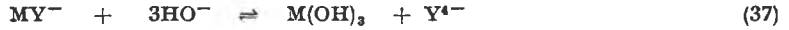
Un caz particular de o importanță cu totul deosebită în analiza chimică îl constituie studiul formării sau solubilizării unor precipitate în funcție de condițiile concrete de lucru. Din punct de vedere analitic este foarte important a se cunoaște două momente esențiale : începutul precipitării sau al solubilizării și sfîrșitul precipitării sau al solubilizării. Aceste două momente se pot afla ușor dacă se calculează concentrația de echilibru a reactantului care decide precipitarea sau solubilizarea (de exemplu reactantul R), considerînd că :

— începutul precipitării sau solubilizării are loc în momentul în care precipitatul a fost format sau solubilizat în proporție de 0,1% ($\beta = 0,001$ și $\beta_f = 0,001$) sau de 1% ($\beta = 0,01$ și $\beta_f = 0,01$) din concentrația inițială a speciei chimice respective,

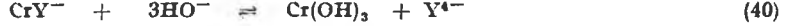
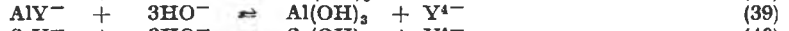
— sfîrșitul precipitării sau solubilizării are loc în momentul în care precipitatul a fost format sau solubilizat în proporție de 99% ($\beta = 0,99$ și $\beta_f = 0,99$) sau în proporție de 99,9% ($\beta = 0,999$ și $\beta_f = 0,999$) din concentrația inițială a speciei respective.

Introducând aceste valori în formulele (30), (34), (35) sau (36) (în funcție de cazul concret dat), se obțin imediat concentrațiile căutate, dacă pentru reacția studiată se cunosc toți ceilalți parametri (concentrații, constante de solubilitate, constante de stabilitate, stoechiometrie). Pentru a nu comite erori la aplicarea formulelor de mai sus, trebuie să se calculeze începutul și sfârșitul precipitării unei specii chimice în funcție de gradul de transformare al reactantului principal solubil din care se formează precipitatul respectiv. La fel, se va calcula începutul și sfârșitul solubilizării unei specii chimice în funcție de gradul de formare al produsului principal solubil rezultat la solvirea precipitatului respectiv.

Aplicând formula (30) la reacțiile de descompunere bazică ale complexonaților metalici de tipul MY^- (unde Y^{4-} este anionul acidului etilendiamintetraacetic), când precipită hidroxizii $M(OH)_3$, conform reacției:



ca de ex.:



rezultă:

$$[HO^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{MY^-} \cdot K_{s_{M(OH)_3}} \cdot \beta}{(1 - \beta)}} \quad (41)$$

sau, ținând cont de produsul ionic al apei:

$$P_{H_2O} = [H^+] [HO^-] = 10^{-14} \quad (22^\circ C) \quad (42)$$

se obține:

$$[H^+] = \sqrt[3]{\frac{P_{H_2O}^3 \cdot (1 - \beta)}{K_{MY^-} \cdot K_{s_{M(OH)_3}} \cdot \beta}} \quad (43)$$

Dacă se acceptă următoarele constante: $K_{FeY^-} = 10^{25,1}$ [3], $K_{AlY^-} = 10^{16,13}$ [4], $K_{CrY^-} = 10^{23,40}$ [5], $K_{s_{Fe(OH)_3}} = 10^{-38}$, $K_{s_{Al(OH)_3}} = 10^{-31,70}$ [6], $K_{s_{Cr(OH)_3}} = 10^{-30,26}$ [7], după efectuarea calculelor necesare, pentru reacțiile (38)–(40) se obțin datele trecute în tabelul 1. Datele din tabelul 1 sînt în bună concordanță cu cele obținute pe alte căi [8] și arată că determinarea complexonometrică directă a fierului(III), aluminului(III) și cromului(III) nu poate fi efectuată la pH mai mare decît cel ce corespunde pentru $\beta = 0,001 - 0,01$ (aici $pH = 8 - 11$, în funcție de cazul concret), deoarece există pericolul precipitării hidroxizilor respectivi.

Tabel 1

M(OH) ₃	β			
	0,001	0,01	0,99	0,999
Fe(OH) ₃	10 ^{-8,70}	10 ^{-9,08}	10 ^{-10,36}	10 ^{-10,70}
Al(OH) ₃	10 ^{-7,80}	10 ^{-8,13}	10 ^{-9,46}	10 ^{-9,80}
Cr(OH) ₃	10 ^{-10,71}	10 ^{-11,04}	10 ^{-12,37}	10 ^{-12,71}

Dacă se aplică formula (30) la reacția de precipitare a hidroxizilor metalici:



rezultă:

$$[HO^-] = \sqrt[r]{\frac{K_{s_{B(OH)_r}}}{[B^{r+}] \cdot (1 - \beta)}} \quad (45)$$

Ținând cont de produsul ionic al apei, conform egalității (42), se mai poate scrie:

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{P_{H_2O}^r \cdot [B^{r+}] \cdot (1 - \beta)}{K_{s_{B(OH)_r}}}} \quad (46)$$

Expresia (46) este o nouă variantă a formulei date de K o r e n m a n [9] pentru calculul concentrației ionilor de hidrogen în cazul precipitării hidroxizilor metalici

și se poate demonstra că și formula originală a lui K o r e n m a n [9] este doar un caz particular al formulei generale (30).

La aplicarea în practică a formulei sale, Korenman [9] a admis drept criteriu al precipitării practic totale a unui ion metalic condiția, ca în soluția în care se face precipitarea să nu rămână decît 10^{-6} ioni-gram/litru din ionul metalic respectiv. Studiind cu atenție acest criteriu al lui K o r e n m a n [9], se observă însă că în unele cazuri (la precipitarea ionilor metalici din soluții relativ concentrate, de exemplu de 10^{-1} — 1 ioni-gram/litru) criteriul este prea pretențios, întrucît impune ca în soluție să nu rămână mai mult de aproximativ 10^{-4} — $10^{-3}\%$ din cantitatea totală inițială, în timp ce în alte cazuri (la precipitarea ionilor metalici din soluții mai diluate, de exemplu de 10^{-4} — 10^{-5} ioni-gram/litru) criteriul nu este suficient, deoarece ar rămîne în soluție o cantitate relativ mare de ioni metalici (de ordinul 1 — 10%). Din această cauză, este mai util a accepta criteriul analitic prezentat mai sus și folosit și anterior [8], acesta fiind întotdeauna corelat cu concentrația inițială a speciei chimice ce urmează a fi precipitată.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Al. Crișan, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 819 (1967).
2. L. G. Sillén, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, II. Ed. Special Publication No. 17, The Chemical Society London, 1964, p. XIII.
3. G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. Chim. Acta.*, **34**, 576(1951).
4. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta.*, **37**, 937(1954).
5. Q. Fernando, H. Freiser, E. N. Weise, *Analyt. Chem.*, **35**, 1994(1963).
6. N. W. Akselrud, W. B. Spiwakowski, *Ukrain. khim. Zhur.*, **25**, 14 (1959).
7. N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, **73**, 724 (1910).
8. I. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului(III), aluminiului(III) și cromului(III)*, Disertație, Cluj 1964, p. 135—139.
9. I. M. Korenman, *Zhur. obschchei Khim.*, **21**, 10 (1951).

СВЯЗЬ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ С ОСАЖДЕННЫМИ ПАРТНЁРАМИ. ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Резюме)

В работе выводятся общие формулы для вычисления концентрации некоторых партнёров реакций в зависимости от степени превращения (или от степени образования) главного партнёра реакции, от его аналитической концентрации, в зависимости от констант стойкости частично диссоциированных партнёров реакций, а также в зависимости от продуктов растворимости осаждённых партнёров этих реакций.

LA CONNEXION DES ÉQUILIBRES DES RÉACTIONS A PARTENAIRES PRÉCIPITÉS. APPLICATION EN CHIMIE ANALYTIQUE

(Résumé)

L'auteur établit des formules générales pour le calcul de la concentration de certains partenaires des réactions en fonction du degré de transformation (ou du degré de formation) d'un partenaire principal de la réaction, en fonction de sa concentration analytique, en fonction des constantes de stabilité des partenaires partiellement dissociés des réactions, ainsi qu'en fonction des produits de solubilité des partenaires précipités de ces réactions.

PUFFERLÖSUNGEN UND PUFFERSYSTEME (I)

Grundformeln und Grundparameter

IOAN AL. CRIŞAN und ELENA GĂLĂŢEANU

Untersucht man die bisher in der Fachliteratur [1–7] erwähnten Puffergemische aufmerksam, so kann man zur Schlußfolgerung kommen, daß (eigentlich) alle diese Puffergemische in Wirklichkeit ein Sonderfall der reagierenden Systeme sind, und zwar der Fall, in welchem infolge der chemischen oder physikalisch-chemischen Reaktion ein oder mehrere Parameter, welche das System charakterisieren können, sich im Verlauf der Reaktion nur wenig ändern, also praktisch in einem bestimmten Bereich konstant bleiben. Als solches kann behauptet werden daß ein chemisches oder physikalisch-chemisches Puffersystem ein reagierendes System ist, das bestimmte Parameter—während einer Einwirkung auf dieses System, welche bestrebt ist diese Parameter zu ändern—konstant halten kann. Aus dem Gesichtspunkt der Anzahl der konstant gehaltenen Parameter kann man die Puffersysteme einteilen :

Monopuffersysteme, wie zum Beispiel :

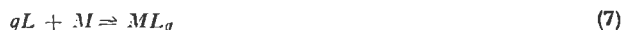
— der aus einem Anion einer schwachen Säure, einer starken Base oder einer schwachen Base gebildete pH-Puffer, wie z.B. :



— der aus einer starken Säure, einer schwachen Säure oder dem Kation einer schwachen Base gebildete pOH-Puffer, wie z.B. :



— der aus einem Liganden, der mit dem Pufferkation eine teilweise dissoziierte Verbindung gibt, gebildete pM-Puffer (kationischer Puffer), wie z.B. :



— der Ligand-Puffer (*pL*), welcher aus einem Kation gebildet ist, das mit dem betreffenden Liganden eine teilweise dissoziierte Verbindung gibt :



Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration des in den Reaktionen (1), (2), (4), (6)–(8) gepufferten Reagens wird gewöhnlich mit Hilfe der klassischen Formeln für die Berechnung der betref-

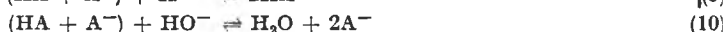
fenden chemischen Arten in den Lösungen der aus diesen Reaktionen erhaltenen Substanzen durchgeführt, während im Falle der Reaktionen (3) und (5), welche eigentlich ein Hydrolyse-Gleichgewicht widerspiegeln, man die bei der Hydrolyse verwendeten Formeln benützt.

In all diesen einfachen Fällen findet die Pufferung durch einen Blockierungsmechanismus der gepufferten Art in einer teilweise dissoziierten Verbindung statt. Als solche hängt die Pufferwirkung in erster Reihe von der Stabilitätskonstanten der in der Pufferungsreaktion gebildeten Verbindung ab. In Falle der Reaktionen (3) und (5) ist es ersichtlich, daß die Pufferwirkung auch von der Hydrolysierungskonstanten abhängt.

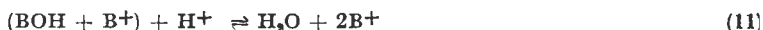
Da in den ersten Momenten der Pufferungsreaktion, sowie auch in den letzten Momenten vor dem stöchiometrischen Gleichgewicht eine relativ große Konzentrationsänderung des gepufferten Reagens stattfindet, so verwendet man diese Monopuffersysteme praktisch weniger, obwohl besonders die starken Säuren und die starken Basen eine sehr heftige Pufferwirkung haben, so wie bereits Bruckenstein und Kolthoff bemerkt haben: „The fact that strong acids and bases are very efficient buffers is often not appreciated. Actually they are more effective than weak acid buffers of the same concentration [8]. Die aus starken Säuren und starken Basen gebildeten Puffersysteme werden in letzter Zeit besonders in der Komplexometrie, wie z.B. bei der Titration von Eisen(III) mit ÄDTA bei pH = 1 (Pufferlösung: HCl 0,1 M) [9] oder bei der Titration von Kalzium mit ÄDTA bei pH = 13 (Pufferlösung: NaOH 0,1 M) [10] verwendet. Andererseits, von dem Moment an, in welchem man dem Monopuffersystem eine gewisse Menge (ungefähr 10%) des gepufferten Reagens hinzufügt verwandelt sich das Monopuffersystem in Wirklichkeit in ein Doppelpuffersystem, das in der Praxis oft verwendet wird.

Doppelpuffersysteme, wie zum Beispiel:

— Der pH = pOH Puffer, welcher aus einem Gemisch einer schwachen Säure und dem Salz einer schwachen Säure mit einer starken Base:



oder aus einem Gemisch einer schwachen Base und dem Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure gebildet ist:



— Der pH-pOH Puffer eines Ampholyts AOH, der wie folgt wirken kann:



und welcher das eigentliche pH-pOH Doppelpuffersystem bildet.

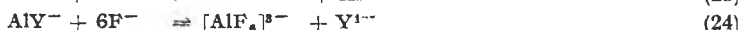
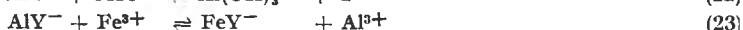
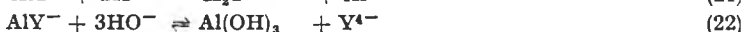
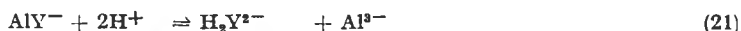
— Der pM-pL Puffer, der aus einer teilweise dissoziierten Verbindung gebildet ist, welche sowohl mit den Metallionen, als auch mit den Liganden reagieren kann, wie z.B.:



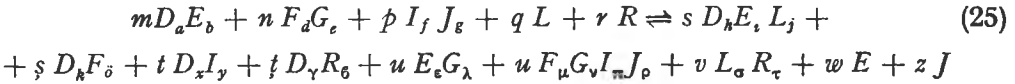
Polypuffersysteme sind zum Beispiel der größte Teil der komplexen Verbindungen und anderer chemischer Verbindungen, welche fähig sind mit H^+ , HO^- , M, L usw. zu reagieren, wie zum Beispiel die aus Metallkomplexonaten, welche folgende Reaktionsarten geben:



Solche komplexe Verbindungen sind eigentlich komplexe Ampholyte, die fähig sind sowohl als sauer-basischer Ampholyt [11], als auch als Metall-Ligand-Ampholyt zu reagieren. Solche Verhalten sind bei allen Komplexonaten bekannt, wie z.B. folgende Reaktionen des Aluminium(III)-äthylendiamintetraacetats (AlY^-):



Außer den Beispielen, die in obenstehender Einteilung gegeben wurden, können sicherlich auch andere Beispiele erwähnt werden, welche sich auf viel komplexere Additions- und Substitutionsreaktionen stützen. Um eine allgemeine Übersicht über die möglichen Puffersysteme zu haben, ist es notwendig, eine solche komplexe Additions- und Substitutionsreaktion, wie:



zu betrachten, für welche die Gesamtgleichgewichtskonstante die folgende ist [12]:

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \quad (26)$$

wo Π_D und Π_L die Produkte sämtlicher Stabilitätskonstanten, der teilweise dissoziierten Reaktionspartner des rechten, beziehungsweise des linken Gliedes, jedes zur Potenz des jeweiligen stöchiometrischen Faktors, sind.

Bezeichnet man mit c_R die Gleichgewichtskonzentration des in der Reaktion (25) gepufferten Reagens (z. B. des Reagens R), mit c_L die Gleichgewichtskonzentration eines als Hauptreagens bezeichneten Reagens (z.B. des Reagens L_r) und mit c_D die Gleichgewichtskonzentration eines Produktes der Reaktion (25), welches als Hauptprodukt betrachtet wurde, (zum Beispiel das Produkt $L_\sigma R_\tau$), so kann man mit Hilfe der Reaktionsstöchiometrie folgende Ausdrücke geben:

$$[\text{Reagens}] = \frac{\eta}{S_r} \cdot c_L \quad (27)$$

$$[\text{Reaktionsprodukt}] = \frac{x}{S_p} \cdot c_D \quad (28)$$

wo: η der stöchiometrische Koeffizient jedwelches Reagens der Reaktion (25) ist S_r der stöchiometrische Koeffizient des Hauptreagens ist (hier $S_r = q$), der stöchiometrische Koeffizient jedwelches Produktes der Reaktion (25), und S_p der stöchiometrische Koeffizient des Hauptproduktes der Reaktion ist (hier $S_p = v$). Wenn alle Gleichgewichtskonzentrationen der sekundären Reagenzien und der sekundären Produkte der Reaktion (25), mit Ausnahme der Konzentration des gepufferten Reagens, mit Hilfe der Gleichungen (27) und (28) ausgedrückt werden, so erhält man nach dem Einsetzen in den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes, welche für die Reaktion (25) geschrieben wurde, die Beziehung [12]:

$$K = \frac{S_D \cdot S_r^{\Sigma L} \cdot c_D^{S_p + \Sigma D}}{S_D \cdot S_p^{\Sigma D} \cdot c_L^{S_r + \Sigma L} \cdot c_R^{S_R}} \quad (29)$$

wo:

- S_D ist das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reaktionsprodukte jedes zu seiner Potenz (hier ist $S_D = s^s \text{§}^{\text{§}} t^{\text{†}} u^u \text{ü}^{\text{ü}} w^w z^z$);
- S_L ist das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten der sekundären Reagenzien, jedes zu seiner Potenz (hier ist $S_L = m^m n^n p^p$);
- S_R ist der stöchiometrische Koeffizient des gepufferten Reagens (hier ist $S_R = r$);
- Σ_D ist die Summe sämtlicher stöchiometrischer Koeffizienten der sekundären Produkte der Reaktion (hier ist $\Sigma_D = s + \text{§} + t + \text{†} + u + \text{ü} + w + z$);
- Σ_L ist die Summe sämtlicher stöchiometrischer Koeffizienten der sekundären Reagenzien der Reaktion (hier ist $\Sigma_L = m + n + p$).

Drückt man die Konzentration c des gepufferten Reagens aus der Gleichung (29) aus und zieht man auch Formel (26) in Betracht, so erhält man:

$$c_R = \sqrt{\frac{S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_D^{S_p + \Sigma_D} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot c_L^{S_r + \Sigma_L} \cdot \Pi_D}} \quad (30)$$

Der Fall des Lösungsmittels als Produkt der Pufferungsreaktion. Drückt man sämtliche Gleichgewichtskonzentrationen der sekundären Reagenzien und der sekundären Produkte der Reaktion (25) mit Hilfe der Gleichungen (27) und (28), mit Ausnahme der Konzentration des gepufferten Reagens und der Gleichgewichtskonzentration c der Lösungsmittelmoleküle aus, so erhält man nach dem Einsetzen in den Ausdruck des klassischen Massenwirkungsgesetzes, welches für die Reaktion (25) geschrieben wurde, und dem Ordnen der Glieder:

$$K = \frac{S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_D^{S_p + \Sigma'_D} \cdot c^s}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_L^{S_r + \Sigma_L} \cdot c_R^{S_R}} \quad (31)$$

wo:

$$\Sigma'_D = \Sigma_D - s \quad (32)$$

und:

$$S'_D = \frac{S_D}{s^s} \quad (33)$$

und wo s der stöchiometrische Koeffizient des Lösungsmittelmoleküls der Reaktion (25) ist. Zieht man auch die Tatsache in Betracht, daß für jedes Lösungsmittel folgende Beziehungen geschrieben werden können:

$$K_{\text{Stabilität}} = \frac{c}{P_{\text{Lösungsmittel}}} = c \cdot K_{\text{Lösungsmittel}} \quad (34)$$

$$K_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{K_{\text{Stabilität}}}{c} \quad (35)$$

(wo $K_{\text{Stabilität}}$ die Stabilitätskonstante des Lösungsmittels, und $K_{\text{Lösungsmittel}}$ der Kehrwert des Ionenproduktes des Lösungsmittels $P_{\text{Lösungsmittel}}$ ist) und betrachte man, daß in der Mehrzahl der Fälle die Annäherung:

$$c \approx \text{konstant} \quad (36)$$

angenommen werden kann, so kann man den Ausdruck (31) noch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot c_D^{S_p + \Sigma'_D}}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_L^{S_r + \Sigma_L} \cdot c_R^{S_R}} = \frac{\Pi'_D}{\Pi_L} \quad (37)$$

wo man auch Formel (26) betrachtete. Hier hat Π'_D die obige Bedeutung, mit dem Unterschied, daß anstatt der Stabilitätskonstanten des Lösungsmittels der Kehrwert des Ionenproduktes des betreffenden Lösungsmittels benützt wird, entspre-

chend der Erläuterung (35). Zum Beispiel wird für Wasser anstatt der Stabilitätskonstanten der Wert $K_{H_2O} = 1/P_{H_2O} = 10^{14}$ (bei 22°C) benützt (hier ist P_{H_2O} das Ionenprodukt des Wassers). Aus der Gleichung (37) kann man die Konzentration c_R des gepufferten Reagens ausdrücken und man erhält:

$$c_R = \sqrt[3]{\frac{S'_D \cdot S'_r \cdot \Sigma_L \cdot c_D^{S_D + \Sigma'_D} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p \cdot \Sigma'_D \cdot c_L^{S_r + \Sigma_L} \cdot \Pi'_D}} \quad (38)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (30) und (38) kann man die Konzentration des gepufferten Reagens beim stöchiometrischen Gleichgewicht (beim stöchiometrischen Endpunkt) der Pufferungsreaktion in den meisten Fällen der Anwendung der Puffersysteme berechnen, da die Pufferlösungen und ihre Berechnungsformeln nur Sonderfälle dieses allgemeinen Falles sind.

Pufferungsintervall. Die Verwendung der Pufferlösungen hat schon lange hervorgehoben, daß bis zur Zeit keine Pufferlösung existiert, welche die Fähigkeit hat, die Konzentration der gepufferten chemischen Art absolut konstant zu halten, sondern kennt man nur solche Lösungen, welche die Konzentration der gepufferten Art relativ konstant halten, also ändert sich die Konzentration der gepufferten Art sehr wenig, in einem gewissen Konzentrationsbereich. Gleichzeitig wurde in der analytischen Praxis festgestellt, daß die Gleichgewichtskonzentration der gepufferten chemischen Art sich am Anfang und am Ende der Pufferung mehr ändert, wenn man eine Monopufferlösung beachtet. Es wurde auch festgestellt, daß nach dem Hinzufügen des gepufferten Reagens zur Monopufferlösung und bis nahe dem Ende der Pufferung, die Konzentration des gepufferten Reagens, im Gleichgewicht mit der Pufferlösung, sich linear und sehr wenig ändert, praktisch in einem gewissen relativ schmalen Konzentrationsintervall konstant bleibend. Diese Tatsache wieder spiegelt sich hauptsächlich in den Titrationskurven der schwachen Säuren mit starken Basen oder der schwachen Basen mit starken Säuren. Anderes Teils, so wie oben gezeigt wurde, verwandelt sich das anfangs Monopuffersystem, vom Moment der Zugaben einer starken Säure oder einer starken Base zur Lösung einer schwachen Base oder einer schwachen Säure, in ein Doppelpuffersystem, so wie zum Beispiel alle bekannten, klassischen pH-pOH Puffer sind. Im Falle der Verwendung der starken Säuren und starken Basen als Pufferlösungen wird das pH in einem beschränkten pH-Bereich relativ konstant beibehalten, im Vergleich zu den schwachen Säuren und schwachen Basen, so wie aus dem Aspekt der Titrationskurven hervorgeht; aber auch in diesem Fall erscheint eine große pH-Änderung und zwar am Ende der Pufferreaktion, bei verdünnten Lösungen aber auch am Anfang der Pufferreaktion.

Untersucht man aufmerksam die Titrationskurven der schwachen Säuren oder schwachen Basen mit starken Basen oder starken Säuren, so bemerkt man, daß der pH-Wert der betreffenden Lösungen sich linear ändert, und in einem zwischen 10% titrierter Substanz und 90% titrierter Substanz liegenden Intervall praktisch konstant bleibt. Gleichzeitig stellt man ebenfalls aus der analytischen Praxis fest, daß die wirklichen Pufferlösungen diejenigen sind, in welchen das Verhältnis der Konzentrationen der schwachen Säure und des Salzes oder der schwachen Base und des verwendeten Salzes zwischen 1:10 und 10:1 liegt.

Verallgemeinert man alle diese experimentellen Bemerkungen für eine Pufferungsreaktion der Art (25), so kann man die Grenze, zwischen welcher die Änderung der Konzentration des gepufferten Reagens relativ klein ist, folglich den

Konzentrationsbereich, in welchem die betreffende Pufferlösung ihre Wirkung ausübt ausdrücken. Annehmend daß :

$$\frac{c_{D\text{Anfang}}^{S_p + \Sigma_D}}{c_{L\text{Anfang}}^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{c_{D\text{Anfang}}^{S_p + \Sigma'_D}}{c_{L\text{Anfang}}^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{1}{10} \quad (39)$$

so erhält man für die Formeln (30) und (38) :

$$c_{R\text{Anfang}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot 10 \cdot \Pi_D}} \quad (40) \quad \text{und : } c_{R\text{Anfang}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot 10 \cdot \Pi'_D}} \quad (41)$$

Mit Hilfe der Ausdrücke (40) und (41) kann man die Anfangsgrenzen des Bereiches berechnen, in welchem die Pufferwirkung beginnt. Annehmend daß :

$$\frac{c_{D\text{Ende}}^{S_p + \Sigma_D}}{c_{L\text{Ende}}^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{c_{D\text{Ende}}^{S_p + \Sigma'_D}}{c_{L\text{Ende}}^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{10}{1} = 10 \quad (42)$$

so erhält man für die Formeln (30) und (38) :

$$c_{R\text{Ende}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot 10 \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \quad (43) \quad c_{R\text{Ende}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot 10 \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}} \quad (44)$$

Anhand der Ausdrücke (43) und (44) kann man die Schlußgrenzen des Bereiches berechnen, in welchem die Pufferung wirkt.

Die Ausdehnung des Konzentrationsbereiches, in welchem die Pufferwirkung der verwendeten Pufferlösung ausgeübt wird, kann man sofort bestimmen, indem man das Verhältnis zwischen der Konzentration des gepufferten Reagens bei der unteren Konzentrationsgrenze ($c_{R\text{inferior}}$) und der oberen Konzentrationsgrenze ($c_{R\text{superior}}$) dieses Bereiches aufstellt. Somit, wenn man mit ΔT_{lim} die Breite des Konzentrationsbereiches, in welchem die Änderung der Konzentration des gepufferten Reagens stattfindet, bezeichnet, so schreibt man :

$$\Delta T_{\text{lim}} = \frac{c_{R\text{inferior}}}{c_{R\text{superior}}} \quad (45)$$

Ersetzt man die Werte $c_{P\text{Anfang}}$ und $c_{R\text{Ende}}$ aus den Ausdrücken (40), (41), (43) und (44) in (45), so erhält man nach Ausführen der notwendigen Operationen :

$$\Delta T_{\text{lim}} = 10^{-2} \quad (46)$$

Geht man von den Zahlen zu Logarithmen über, und bezeichnet man mit p den Logarithmus mit verändertem Vorzeichen (wie auch überall unten!), dann :

$$\Delta p T_{\text{lim}} = 2 \quad (47)$$

Dieser Konzentrationsbereich $\Delta p T_{\text{lim}}$ kann auch noch — analog den Indikatoren — „Grenzpufferungsintervall“ genannt werden. Man sieht also, daß sich das Pufferungs-

intervall eigentlich über ein Bereich von zwei logarithmischen Konzentrationseinheiten ausdehnt. Mit anderen Worten wird die maximale Änderung der Konzentration des gepufferten Reagens praktisch nie größer sein als zwei logarithmische Konzentrationseinheiten, wenn man so viel gepuffertes Reagens hinzufügt, daß dieses höchstens 80% der Gesamtmenge der wirkenden Puffersubstanz gleichkommt.

Das Pufferungsgrenzintervall von zwei logarithmischen Konzentrationseinheiten ist ein relativ großes Intervall und in der analytischen Praxis werden gewöhnlich Pufferlösungen, die eine Änderung der Konzentration in einem so weiten Bereich zulassen, nicht verwendet. In der Praxis verwendet man Pufferlösungen, deren praktisches Pufferintervall kleiner ist. Dies wird grundsätzlich auf zwei Arten durchgeführt :

a) Durch die Verwendung von Pufferlösungen gleicher Konzentration, wie die des hinzugefügten, gepufferten Reagens, wenn aber das gepufferte Reagens in viel kleineren Mengen hinzugefügt wird, als die Konzentration der aktiven chemischen Spezies.

b) Durch die Verwendung von Pufferlösungen größerer Konzentration, als der des gepufferten Reagens.

In beiden Fällen bleibt eigentlich im Moment, in welchem die Pufferwirkung aufhört, ein gewisser Überschuß (größer oder kleiner) der aktiven Pufferart. Folglich, um die Pufferungsintervalle zu erhalten, die kleiner sind als das Pufferungsgrenzintervall, wird man Lösungen verwenden, so daß das gepufferte Reagens weniger als 80% der Gesamtmenge der aktiven Pufferart verbraucht. Dies bedeutet, daß es vorteilhaft ist, als untere Grenze des praktischen Pufferungsintervalls des Verhältnis :

$$\frac{c_D^{S_p + \Sigma_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{c_D^{S_p + \Sigma'_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = a > \frac{1}{10} \quad (48)$$

und als obere Grenze dieses Intervalls das Verhältnis :

$$\frac{c_D^{S_p + \Sigma_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{c_D^{S_p + \Sigma'_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = b < \frac{10}{1} = 10 \quad (49)$$

auszuwählen. Ersetzt man den Wert des Verhältnisses (48) in den Ausdrücken (30) und (38), so erhält man :

$$c_{R\text{Anfang}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot a \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \quad (50) \qquad c_{R\text{Anfang}} = \sqrt{\frac{S_r \cdot S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot a \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}} \quad (51)$$

Ersetzt man nun den Wert des Verhältnisses (49) in (30) und (38), so erhält man :

$$c_{R\text{Ende}} = \sqrt{\frac{S_R \cdot S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot b \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \quad (52) \qquad c_{R\text{Ende}} = \sqrt{\frac{S_r \cdot S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot b \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}} \quad (53)$$

Setzt man die Werte $c_{R\text{Anfang}}$ und $c_{R\text{Ende}}$ aus den Ausdrücken (50) und (52), beziehungsweise (51) und (53) in (45) ein, so erhält man :

$$\Delta T = \frac{a}{b} \quad (54)$$

oder zu den Logarithmen übergehend:

$$\Delta pT = p_a - p_b \quad (55)$$

Der Parameter ΔpT kann „*praktisches Pufferungsintervall*“ oder einfach „*Pufferungsintervall*“ genannt werden. Dieses praktische Pufferungsintervall kann auch sogar sehr kleine Werte haben, in Abhängigkeit der praktischen Bedürfnisse.

Die Pufferungskapazität. Vom praktischen Gesichtspunkt aus, ist es sehr wichtig berechnen zu können, welches die Höchstmenge des Reagens ist, welches so gepuffert werden kann, daß die Grenzen des Pufferungsintervalls nicht überschritten werden. Mit anderen Worten wird die Aufgabe gestellt, die Menge der aktiven Pufferart und das Verhältnis der Konzentrationen zu berechnen, so daß die Bedingung der Nichtübertretung der Grenzen des praktischen Pufferungsintervalls, das von den praktischen Bedürfnissen gestellt wurde, erfüllt wird. Beachtet man, daß es in der Praxis notwendig ist, $c = n$ Äquivalente eines bestimmten Reagens zu puffern, welches bestrebt ist, die Eigenschaften des Systems zu ändern und welches bestimmt, daß in Verlauf dieser Pufferwirkung die Grenzen des Pufferungsintervalls ΔpT nicht überschritten werden, so kann man schreiben, daß:

$$c_0 = \frac{c_t}{z} \quad (56)$$

wo c_t die Konzentration der aktiven Puffersubstanz ist, welche mit dem gepufferten Reagens reagiert; z ist ein stöchiometrischer Proportionalitätsfaktor. Beachtet man die Beziehung (56), so kann man *als Maß der Pufferungskapazität einer Pufferlösung die Konzentration c_0 des Reagens, das von der betreffenden Lösung gepuffert werden kann, annehmen*. Aus der Gleichung (56) erhält man:

$$c_t = z \cdot c_0 \quad (57)$$

Ein ähnlicher Ausdruck kann auch zwischen den Konzentrationen c_0 des Reagens, das gepuffert werden soll und c des Hauptproduktes der Reaktion in welcher die gepufferte chemische Art beteiligt ist, geschrieben werden:

$$c_t = w \cdot c_0 \quad (58)$$

wo w einen stöchiometrischen Faktor darstellt.

Um die Konzentration der aktiven Pufferart, welche eine Pufferlösung enthalten muß und den Wert des Verhältnisses (48) (beziehungsweise die konkreten Werte der betreffenden Konzentrationen mit Hilfe derer die Pufferlösungen hergestellt werden) zu finden, muß man folgende Verhältnisse beachten:

$$\frac{0,8 \cdot c_{Ltotal}}{c_t} = \frac{\Delta pT_{lim}}{\Delta pT} = \frac{2}{\Delta pT} \quad (59)$$

Diese Verhältnisse widerspiegeln die Tatsache, daß eine direkte Proportionalität zwischen der Menge der aktiven Substanz, welche reagiert oder reagiert hat, und die Breite des Pufferungsintervalls vorhanden ist. Man sieht, daß für:

$$\Delta pT \rightarrow \Delta pT_{lim} \quad (60)$$

man

$$c_t \rightarrow 0,8 \cdot c_{Ltotal} \quad (61)$$

oder

$$c_f \rightarrow 0,8 \cdot c_{Dtotal} \quad (62)$$

schreiben kann. Der Faktor 0,8 zeigt, daß im Pufferungsintervall nur 80% der aktiven Puffersubstanz reagiert, eine Tatsache die aus den Bedingungen (39) und (42) erfolgt. Aus (59) kann Folgendes ausgedrückt werden :

$$c_{Ltotal} = \frac{2 \cdot c_i}{0,8 \cdot \Delta pT} = \frac{c \cdot z \cdot c}{0,8 \cdot \Delta pT} \quad (63)$$

Da die Konzentration c_{Ltotal} die Gesamtkonzentration der aktiven Pufferart der Pufferungsreaktion darstellt, so wird die Aufgabe gestellt, die Konzentrationen zu berechnen, welche dem der Anfangsgrenze des praktischen Pufferungsintervalls nötigen Verhältnis entsprechen. Beachtet man die Tatsache, daß ungefähr in der Hälfte des Pufferungsintervalls die beide Konzentrationen gleich sein müssen (siehe unten) und beachtet man auch, daß innerhalb der Pufferintervalle eine Menge c_i der aktiven Puffersubstanz reagiert, oder sich eine Menge c des Hauptproduktes der Reaktion bildet und nimmt an, daß das praktische Pufferungsintervall sich symmetrisch im Vergleich zur Mitte des Grenzpufferungsintervalls befindet, so ist die Menge der aktiven Puffersubstanz, welche bei der Anfangsgrenze (untere Grenze) des praktischen Pufferungsintervalls vorhanden ist, die folgende :

$$c_{LAnfang} = \frac{c_{Ltotal}}{2} + c_i = \frac{c_{Ltotal}}{2} + z \cdot c_0 \quad (64)$$

Ersetzt man den Wert der Gesamtkonzentration aus (63) in (64), so erhält man :

$$c_{LAnfang} = \frac{z \cdot c (1 + 0,8 \cdot \Delta pT)}{0,8 \cdot \Delta pT} \quad (65)$$

Andererseits, wenn man die Stöchiometrie der Pufferreaktion in Betracht zieht, so gilt :

$$S_p \cdot c_L = S_r \cdot c_D \quad (66)$$

woraus :

$$c_D = \frac{S_p}{S_r} \cdot c_L \quad (67)$$

und die Konzentration des Hauptproduktes der Reaktion, die am Anfang des Pufferungsintervalls nötig ist, ist folgende :

$$c_{DAnfang} = c_{Dtotal} - c_f = \frac{S_p}{S_r} \cdot c_{LAnfang} - w \cdot c_n \quad (68)$$

Mit Hilfe der Ausdrücke (65) und (68) kann man sofort die Anfangskonzentrationen der Komponenten der Pufferlösung in Abhängigkeit des Pufferungsintervalls und der Pufferungskapazität, die von den praktischen Bedürfnissen bedingt werden, berechnen. Zum Beispiel, für eine Natriumacetat-Essigsäure Pufferlösung ($S_r = S_p = z = w = 1$), für die $c_0 = 10^{-1}$ und $\Delta pT = 0,1$ verlangt wird, erhält man $c_{LAnfang} = 1,33$ Mol Acetat und $c_{DAnfang} = 1,23$ Mol Essigsäure.

Pufferungsniveau. Pufferungsexponent. Um die Möglichkeit zu haben, den annähernd konstanten Wert (mit T bezeichnet) der Konzentration des gepufferten Reagens zu berechnen, ist es notwendig jenen Wert dieser Konzentration zu berechnen, für welchen :

$$\frac{c_D^{S_p + \Sigma_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = \frac{c_D^{S_p + \Sigma_D}}{c_L^{S_r + \Sigma_L}} = 1 \quad (69)$$

beziehungsweise :

$$c_D^{S_p + \Sigma_D} = c_L^{S_r + \Sigma_L} \quad (70)$$

oder :

$$c_D^{S_p + \Sigma'_D} = c_L^{S_r + \Sigma_L} \quad (71)$$

Beachtet man die Gleichungen (69) und (70), so können die Ausdrücke (30) und (38) noch wie folgt, geschrieben werden :

$$T = c_R = \sqrt{\frac{S_R \cdot S_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_D}{S_L \cdot S_p^{\Sigma_D} \cdot \Pi_D}} \quad (72) \quad \text{und} \quad T = c_R = \sqrt{\frac{S_R \cdot S'_D \cdot S_r^{\Sigma_L} \cdot \Pi_L}{S_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot \Pi'_D}} \quad (73)$$

Im Falle, in dem alle stöchiometrischen Faktoren gleich der Einheit sind, so erhält man für die Formeln (72) und (73) :

$$T = \frac{\Pi_L}{\Pi_D} = \frac{1}{K} \quad (74)$$

(siehe die Gleichung 26) und :

$$T = \frac{\Pi_L}{\Pi_D} = \frac{1}{K} \quad (75)$$

Man sieht also, daß die bekannte Formel :

$$[H^+] = k_{HA} \quad (76)$$

mit welcher die maximale Pufferkapazität einer pH-pOH Pufferlösung bewertet würde [1—4], nur ein Sonderfall der obigen allgemeinen Formel ist.

Die Größe T, also der — annähernd konstante — Wert der Konzentration des gepufferten Reagens ist ein einer Pufferlösung charakteristischer Parameter und kann auch noch „Konzentrationshöhe des gepufferten Reagens“, „Konzentrationsniveau des gepufferten Reagens“, oder einfach nur „Pufferungshöhe“ oder „Pufferungsniveau“ genannt werden. Diese Benennung widerspiegelt die reale Situation, da sie zeigt, bei welcher Konzentrationshöhe des gepufferten Reagens eine beliebige Pufferlösung verwendet werden kann. Also, kennt man die Stabilitätskonstanten der teilweise dissoziierten Partner, welche an der Pufferungsreaktion teilnehmen, so kann man sofort auch das Pufferungsniveau ermitteln, dem die betreffende Pufferungsreaktion entspricht. In der Praxis ist es notwendig solche Pufferlösungen zu finden, welche die von den praktischen Arbeitsbedingungen bedingte Beibehaltung einer bestimmten Pufferungshöhe versichern soll. Alle diese theoretischen und praktischen Aufgaben der Verwendung von Pufferlösungen in der analytischen Praxis im Besonderen und in der chemischen Praxis im Allgemeinen können anhand der obigen Formeln erfolgreich gelöst werden. In der Praxis kann auch eine logarithmische, ähnlich der obigen Formel verwendet werden :

$$pT = p\Pi_L - p\Pi_D \quad (77) \quad \text{und} : \quad pT = p\Pi_L - p\Pi'_D \quad (78)$$

In diesem Fall kann der Parameter pT auch „Exponent der Pufferungshöhe“, „Exponent des Pufferungsniveaus“, oder einfacher „Pufferungsexponent“ genannt werden. Man sieht, daß eigentlich die annähernd konstanten pM— [5], pL,—pA— [6,13], und pH—Werte der Pufferlösungen nichts anderes sind als ein Sonderfall des Pufferungsexponenten.

Mit Hilfe aller der oben neu abgeleiteten Formeln kann man leicht die Konzentrationen der componenten jedwelcher Pufferlösung berechnen und kann man mit Leichtigkeit die chemischen Arten, aus denen die Pufferlösung zusammengesetzt sein wird, in Abhängigkeit der praktischen Bedürfnisse auswählen. So kennt man in der Praxis, um die Konzentration eines beliebigen Reagens konstant zu halten, nur folgende Faktoren:

- die Pufferkapazität c , also die zu puffernde Reagensmenge,
- die Pufferhöhe T , also die annähernd konstante Konzentration des betreffenden Reagens nach der Pufferung und
- das Pufferintervall ΔpT , in dem sich die Konzentration des betreffenden Reagens nach der Pufferung ändern kann.

Da die Werte dieser Parameter immer von den konkreten Arbeitsbedingungen bestimmt sind, kann man behaupten, daß die Pufferkapazität c , die Pufferhöhe T und das Pufferintervall ΔpT die grundlegenden Parameter jedwelcher Pufferlösung sind. Es ist offensichtlich, daß auch andere Parameter [14–28] verwendet werden können, die eventuell auch von diesen grundlegenden Parameter abhängen, wie zum Beispiel auch der Pufferungsindex von van Slyke [16], doch erfordert dies die analytische Praxis nicht unbedingt, nur eventuell im Fall der Bewertung der Pufferungswirkung einiger gegebener (biologischer usw.) Lösungen.

Aus der oben angeführten Betrachtungen sieht man, daß eine Pufferlösung immer einem gut präzisierten Zweck dient, ihre Zusammensetzung aber nicht zufällig gewählt ist.

L I T E R A T U R

1. C. D. Nenişescu, *Chimie generală*, II. Aufl., Editura Tehnică, Bucureşti, 1963, S. 293.
2. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetrică*, IV. Aufl., Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964, S. 100.
3. N. I. Bloc, *Analiza chimică calitativă*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1955, S. 80
4. C. Luca, *pH-ul şi aplicaţiile lui*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1964, S. 41.
5. S. Chaberek und A. E. Martell, *Organic Sequestering Agents*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1959, S. 174.
6. M. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 193 (1963).
7. W. Pilz und J. Johann, *Z. analyt. Chem.*, **215**, 105(1965).
8. S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff, *Acid-Base Strength and Protolysis Curves in Water in*; I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving und E. B. Sandell, *Treatise on Analytical Chemistry*“ Interscience Encyclopaedia, Inc. New York, 1959, Part I, Vol. 1, Section B, Chapter 12, S. 461.
9. C. Liteanu und I. Crişan, *Studii şi Cercetări Chim.*, Fil. Cluj, **12**, 261 (1961); *Chem. Abstr.*, **58**, 9615h (1963); *Chem. Zentr.* **1964**, 6/7–1811.
10. E. Körös, *Magyar Kém. Polyóirat*, **59**, 137(1953).
11. I. Crişan und C. Liteanu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, (1), 69 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 14730c(1964); *Chem. Zentr.* **1966**, 27–0462.
12. I. A. I. Crişan, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 819(1967).
13. M. Tanaka und G. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta.*, **33**, 543(1965).
14. M. Koppel und K. Spiro, *Biochem. Z.*, **65**, 409(1914).
15. Fr. Leuthardt, *Kolloidchem. Beih.*, **25**, 1(1917).
16. D. D. Van Slyke, *J. biol. Chem.*, **52**, 252(1922).
17. M. Polonveschi und F. M. Martin, *Ann. Soc. esp. Fisica Quim.*, **33**, 807(1925).
18. G. Scarmelli, *Atti X. Congr. Int. Roma*, **2**, 802(1928).
19. J. Enselme, *Bull. Soc. chim. France*, (4), **49**, 723(1931).
20. S. Kilpi, *Z. phys. Chem. (Leipzig) A.* **173**, 223(1935).
21. V. Kubelka und E. Mazal, *Collegium (Darmstadt)*, **1940**, 273; *Chem. Zentr.*, **1940**, II. 2652

22. H. Freiser und R. Dessy, *Anal. Chim. Acta*, **7**, 20(1952).
23. C. Liteanu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **4**, 7(1953).
24. N. Roussopoulos und M. A. Demolon, *Compt. rend.* **237**, 749(1953).
25. R. G. Bates, *Analyt. Chem.*, **26**, 871(1954).
26. R. G. Bates und V. W. Bower, *Analyt. Chem.*, **28**, 1322(1956).
27. E. Bishop, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 16(1960).
28. H. Berge und P. Jeroschewski, *Z. analyt. Chem.*, **203**, 81(1964).

SOLUȚII TAMPON ȘI SISTEME TAMPON (I).

Formule și parametri fundamentali

(R e z u m a t)

În lucrare se dă o teorie nouă și generalizată a soluțiilor și sistemelor tampon. Se deduc noi formule generale și se definesc trei parametri (intervalul de tamponare, capacitatea de tamponare și nivelul de tamponare) care caracterizează orice soluție tampon. Soluțiile tampon și formulele lor folosite pînă în prezent sînt numai cazuri particulare.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ (I)

Основные формулы и параметры

(Р е з ю м е)

В работе изложена новая, обобщённая теория буферных растворов и систем. Выводятся новые общие формулы и определяются три параметра (интервал тампонирования, способность тампонирования и уровень тампонирования), характеризующих любой буферный раствор. Буферные растворы и их формулы, использованные до настоящего времени, являются лишь частными случаями.

DOZĂRI INDIRECTE PRIN METODA RETRODIFUZIEI
RADIĂȚIILOR β^- (III)
Dozarea litiului

de

GH. MARCU și V. SĂCELEAN

În continuarea lucrărilor de dozare indirectă prin metoda retrodifuziei radiațiilor β^- [1,2] se studiază posibilitatea dozării litiului, utilizând în acest sens reacția lui de precipitare ca $\text{LiZn} [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dozarea litiului s-a făcut, în linii mari, în mod asemănător cu cea a sodiului care s-a descris într-o lucrare anterioară (1), unde au fost expuse detaliat și considerațiile generale referitoare la acest tip de dozări.

Pentru precipitarea litiului s-a folosit procedeul preconizat de C. C. Miller și F. T r a v e s [3], având în vedere și studiul efectuat de B. G r ü t t n e r [4].

Cantitatea de litiu din probele de analizat se determină cu ajutorul următoarei formule:

$$C_x = \frac{C_1(\Lambda_2 - \Lambda_x) + C_2(\Lambda_x - \Lambda_1)}{\Lambda_2 - \Lambda_1}$$

unde C_x reprezintă concentrația probei necunoscute, C_1 și C_2 — concentrațiile a două probe etalon, iar Λ_x , Λ_1 , Λ_2 — intensitățile radiațiilor β^- retrodifuzate.

Sursa de radiații și aparatura utilizată au fost descrise în lucrarea anterioară [2].

Modul de lucru. *Reactivul de precipitare* [3.4.]. Se dizolvă 117 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 100 ml CH_3COOH 60% prin încălzire slabă. După răcire se adaugă 140–148 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fin pulverizat și amestecul se agită mecanic 12–14 ore. După aceasta se adaugă 4–8 g $\text{LiZn} [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solid și se mai agită 3 ore. Soluția cu o parte din substanțele nedizolvate se păstrează într-o sticlă de culoare închisă, la loc răcoros și în absența luminii. Este necesar ca soluția să stea 3–4 zile înainte de utilizare.

Procedeu. Atît probele de analizat cît și cele două probe etalon, care conțin 1,4–7,2 mg Li^+ , se pun în baloane de 50–100 ml și se aduc la sec. Se filtrează cantitatea necesară de reactiv de precipitare și se adaugă la fiecare probă 30 ml. Amestecul se agită mecanic 15 minute și se lasă să stea 15 minute într-un vas cu apă rece. După aceasta se filtrează, se iau 23 ml de soluție din fiecare probă și se determină intensitatea radiațiilor β^- retrodifuzate.

Date experimentale. Probele etalon au avut $C_1 = 6,48$ mg Li^+ , $\Lambda_1 = 26\,660$ puls/min, $C_2 = 2,88$ mg Li^+ și $\Lambda_2 = 28438$ puls/min.

Rezultatele dozării litiului sînt prezentate în tabelul 1.

Dozarea litiului din clorura de litiu

Tabel

Nr. crt.	Li ⁺ luat, mg	Δ_x , puls/min.	Li ⁺ găsit, mg	ε %
1	1,44	29 179	1,38	- 4,17
2	2,16	28 813	2,12	- 1,85
3	3,24	28 310	3,14	- 3,09
4	3,60	28 038	3,69	+ 2,50
5	4,32	27 776	4,22	- 2,31
6	5,04	27,411	4,96	- 1,59
7	5,40	27,169	5,45	+ 0,93
8	5,76	26 956	5,88	+ 2,08
9	6,12	26 882	6,03	- 1,47
10	7,20	26,250	7,31	+ 1,53

Discuții. Luînd în considerare compoziția precipitatului de $\text{LiZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se observă că prin precipitarea unui ion de litiu sînt scoși din soluție, dintre elementele cu Z mai mare, trei ioni de uraniu și un ion de zinc. Deci, precipitarea unei cantități mici de litiu duce la o variație suficient de mare a numărului atomic fictiv al soluției, \bar{Z}_{sol} , făcînd posibilă dozarea litiului între 1,4—7,2 mg. Aceasta se datorește, în special, variației concentrației uraniului din soluție [5,6].

Pentru a evita obținerea de rezultate eronate datorită radiațiilor β^- emise de către produșii de dezintegrare ai uraniului, se recomandă ca intervalul de timp de la adăugarea reactivului de precipitare pînă la măsurarea intensității radiațiilor β^- retrodifuzate de către soluții să nu depășească 6 ore.

Avînd în vedere studiul amănunțit efectuat de C. C. Miller și F. Traves [3] considerăm că, metoda retrodifuziei radiațiilor β^- , pe lîngă dozarea litiului din soluții pure, poate fi aplicată și la dozarea lui din minereuri, fiind indicată pentru analizele de serie.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și V. Săcelean, Rev. Roumaine Chim., *sub tipar*.
2. Gh. Marcu și V. Săcelean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 14 (1), 19 (1969).
3. C. C. Miller și F. Traves, J. Chem. Soc., 1936, 1395.
4. B. Grüttner, Z. analyt. Chem., 133, 36 (1952).
5. Gh. Marcu, Fl. Tolea și V. Săcelean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 12(1), 51 (1967).
6. Gh. Marcu, Fl. Tolea și V. Săcelean, Rev. Roumaine Chim., 12 (1), 653 (1967).

КОСВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ ДИФФУЗИИ β^- -ИЗЛУЧЕНИЙ (III)*Определение лития*

(Резюме)

Используя реакцию осаждения лития в виде $\text{LiZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, авторы разработали метод его косвенного определения путём обратной диффузии β^- излучений.

Метод позволяет определение лития между 1,4—7,2 мг, со средней ошибкой 2,15% и рекомендуется для серийных анализов.

INDIRECT DOSAGES BY METHOD OF RETRODIFFUSION OF β^- RADIATIONS (III).

Dosage of Lithium

(Summary)

Utilizing the precipitation reaction of lithium as $\text{LiZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ the authors elaborated a method of indirect dosage of this by retrodiffusion of β^- radiations.

This method permits the dosage of lithium between 1.4—7.2 mg with a medium error of 2.15 per cent, being suggested for series analyses.

O METODĂ RAPIDĂ DE CALCUL A VOLUMULUI DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ ACIDO—BAZICĂ. (I)

de

D. C. CÖRMÖȘ și I. MARUȘCIAC

Se cunosc puține lucrări care utilizează pentru calculul volumului de echivalență în titrarea potențiomtrică relații deduse direct din ecuația lui Nernst [1,2,3]. Acestea utilizează pentru calculul volumului de echivalență variațiile de pH (ΔpH) survenite la adaosul reactivului. În alte lucrări se utilizează liniarizarea curbei de titrare potențiomtrică înainte de echivalență, iar punctul de echivalență este identificat apoi cu punctul de intersecție al dreptei cu axa absciselor [4], sau se liniarizează și porțiunea de curbă de după echivalență [5] și se calculează statistic [6] punctul de echivalență.

Metodele de calcul cunoscute în literatură, fie că sînt prea laborioase, fie insuficient de exacte și puternic dependente de pasul titrării (ΔV), din care cauză aplicarea lor în analizele curente este mult limitată.

În lucrarea de față ne propunem să prezentăm o metodă rapidă de calcul al volumului de echivalență utilizabilă în cazul titrărilor potențiomtrice ale acizilor și bazelor tari precum și a celor slabi.

În decursul elaborării prezentei lucrări V. V. Bardin și L. A. Kolkova [7] au publicat o lucrare în care se stabilesc relații asemănătoare, fără a ține seama de natura acidului sau bazei la care se aplică calculul. Or, o curbă de titrare potențiomtrică acido-bazică, în cazul acizilor și bazelor slabe, este posesiunea mai multor sisteme tampon cu capacități diferite de tamponare [8] și deci relațiile deduse din ecuația lui Nernst primesc altă formă, în funcție de natura termenilor care substituie concentrația ionilor de hidrogen din termenul logaritm.

În cele ce urmează se prezintă considerațiile teoretice utilizate la deducerea relațiilor pentru calculul volumului de echivalență în titrarea potențiomtrică a acizilor tari și slabi cu o bază tare, și a bazelor tari și slabe monovalente cu acizi tari, precum și un exemplu de aplicare.

1. Titrarea acizilor tari cu baze tari. *Înainte de echivalență.* În cazul titrării acizilor tari cu baze tari, pot fi efectuate următoarele considerațiuni: dacă se titrează V_0 ml soluție de acid tare de concentrație C_A , cu o bază tare de concentrație C_B (concentrația fiind dată în g. echiv./l), atunci concentrația ionilor de hidrogen după adăugarea a V ml bază, va fi:

$$C_{\text{H}^+} = C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (1)$$

Întrucît pH-ul este definit de relația

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} \quad (2)$$

în care a_{H^+} reprezintă activitatea ionilor de hidrogen, iar f_{H^+} coeficientul de activitate al acestor ioni.

În cazul în care forța ionică nu se modifică sensibil în decursul titrării, f_{H^+} poate fi considerat constant și deci relația (2) poate fi scrisă sub forma :

$$\text{pH} = k - \log C_{\text{H}^+} \quad (3)$$

în care $k = -\log f_{\text{H}^+}$. Această condiție este îndeplinită în apropierea punctului de echivalență, iar mai departe de acesta, dacă se utilizează un pas mic al titrării sau un fond salin adecvat.

Înlocuind în ecuația (3) valoarea C_{H^+} din ecuația (1) se obține :

$$\text{pH} = k - \log \left[C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \right] \quad (4)$$

Dacă volumul bazei adăugate pentru atingerea punctului de echivalență se notează cu V_e , atunci se poate scrie :

$$C_A C_0 = C_B V_e \quad (5)$$

iar după substituirea valorii C_A din relația (5) în relația (4) se obține :

$$\text{pH} = k - \log C_B \frac{V_e - V}{V_0 + V} \quad (6)$$

care poate fi scrisă sub forma

$$C_B \frac{V_e - V}{V_0 + V} = 10^k \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (7)$$

Dacă se consideră acum volumul de soluție de bază adăugate în două stadii diferite ale titrării, înainte de echivalență (cînd există încă acid liber) se pot scrie următoarele egalități :

$$C_B \frac{V_e - V_1}{V_0 + V_1} = 10^k \cdot 10^{-\text{pH}_1} \quad (8)$$

și

$$C_B \frac{V_e - V_2}{V_0 + V_2} = 10^k \cdot 10^{-\text{pH}_2} \quad (9)$$

Făcînd raportul relațiilor (8) și (9) avem :

$$\frac{V_e - V_1}{V_0 + V_1} \cdot \frac{V_0 + V_2}{V_e - V_2} = 10^{\Delta \text{pH}} \quad (10)$$

unde $10^{\Delta \text{pH}} = 10^{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}$.

Rezolvînd relația (10), și punînd $\Delta V = V_2 - V_1$, obținem :

$$V_e = V_2 + \frac{\Delta V}{\rho - 1} \quad (11)$$

în care

$$\rho = \frac{V_0 + V_1}{V_0 + V_2} \cdot 10^{\Delta \text{pH}} \quad (12)$$

Analizând relația (11) se observă că toate mărimile din membrul al doilea pot fi determinate experimental din două stadii ale titrării, fapt care permite calculul direct al volumului de echivalență V_e .

După echivalență. În mod analog poate fi dedusă relația pentru calculul volumului de echivalență, folosind de asemenea două valori ale volumelor de soluție de bază adăugate în exces. În acest caz ne folosim de relația:

$$C_{\text{OH}^-} = C_B \frac{V}{V_0 + V} - C_A \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (12)$$

unde pH-ul este dat de relația:

$$\text{pH} = \text{pH}_2\text{O} + \log a_{\text{OH}^-} = \text{pH}_2\text{O} + \log f_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (13)$$

Întrucît după punctul de echivalență se poate considera că f_{OH^-} practic nu se modifică, $\log f_{\text{OH}^-}$ poate fi considerat constant, și relația (13) poate fi scrisă sub forma:

$$\text{pH} = k + \log C_B \frac{V}{V_0 + V} - C_A \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (14)$$

în care

$$k = \text{pH}_2\text{O} + \log f_{\text{OH}^-} \quad (15)$$

unde $\text{pH}_2\text{O} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

Înlocuind valoarea lui C_A din ecuația (14) cu valoarea ei din relația (5), obținem:

$$\text{pH} = k + \log C_B \frac{V - V_e}{V_0 + V} \quad (16)$$

de unde

$$\log C_B \frac{V - V_e}{V_0 + V} = \text{pH} - k \quad (17)$$

sau]

$$C_B \frac{V - V_e}{V_0 + V} = 10^{\text{pH} - k} \quad (18)$$

Înlocuind acum în ecuația (18) valorile volumelor de bază adăugate după echivalență (exces de bază), notate cu V_3 și V_4 , putem scrie următoarele relații:

$$C_B \frac{V_3 - V_e}{V_0 + V_3} = 10^{\text{pH}_3 - k} \quad (19)$$

și

$$C_B \frac{V_4 - V_e}{V_0 + V_4} = 10^{\text{pH}_4 - k} \quad (20)$$

Împărțind membru cu membru egalitățile (19) și (20), obținem:

$$\frac{V_3 - V_e}{V_0 + V_3} \cdot \frac{V_0 + V_4}{V_4 - V_e} = \frac{1}{10^{\Delta\text{pH}}} \quad (21)$$

unde $\Delta\text{pH} = \text{pH}_4 - \text{pH}_3$.

Rezolvînd relația (21) și punînd $\Delta V = V_4 - V_3$, obținem:

$$V_e = V_3 - \frac{\Delta V}{\rho^{-1}} \quad (22)$$

în care

$$\rho = \frac{V_0 + V_4}{V_0 + V_3} \cdot 10^{\Delta \text{pH}} \quad (23)$$

În cazul titrării bazelor tari cu acizi tari se obțin relații analoge.

2. Titrarea acizilor slabi cu baze tari. *Înainte de echivalență.* În cazul titrării acizilor slabi cu baze tari, se pot face următoarele considerațiuni: dacă se titrează V_0 ml acid slab de concentrație C_{AH} cu o bază de concentrație C_B , atunci concentrația acidului slab rămas netitrat va fi dată de relația:

$$C_{AH} = C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (24)$$

iar concentrația sării C_{AB} formată va fi dată de relația:

$$C_{AB} = C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (25)$$

Înlocuind C_{AH} și C_{AB} din relațiile (24) și (25) în relația (26), avem

$$C_{H^+} = K_a \frac{C_{AH}}{C_{AB}} \quad (26)$$

care scrisă sub forma

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{AB}}{C_{AH}} \quad (27)$$

și utilizînd din nou relația (5), obținem:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{V_e - V}{V} \quad (28)$$

de unde

$$\frac{V_e}{V} - 1 = 10^{-\text{pH}} \cdot 10^{\text{p}K_a} \quad (29)$$

Considerînd volumele de bază adăugate în două stadii diferite ale titrării (înainte de echivalență) cu valorile corespunzătoare ale pH-urilor, se pot scrie următoarele relații:

$$\frac{V_e - V_1}{V_1} = 10^{-\text{pH}_1} \cdot 10^{\text{p}K_a} \quad (30)$$

și

$$\frac{V_e - V_2}{V_2} = 10^{-\text{pH}_2} \cdot 10^{\text{p}K_a} \quad (31)$$

Împărțind cele două relații membru cu membru, obținem:

$$\frac{V_e - V_1}{V_e - V_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot 10^{-\text{pH}_1 + \text{pH}_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot 10^{-\Delta \text{pH}} = \rho \quad (32)$$

Rezolvînd relația (32), în care $\Delta V = V_2 - V_1$, obținem :

$$V_e = V_1 + \frac{\Delta V}{\rho - 1} \quad (33)$$

în care ρ are valoarea dată în relația (32).

După punctul de echivalență. Întrucît tot acidul a fost neutralizat și sarea lui cu o bază tare și-a pierdut întreaga sa capacitate de tamponare, volumul de echivalență se poate calcula cu ajutorul relației (22), utilizată la calculul volumului de echivalență în titrarea acizilor tari cu baze tari, în care ρ are valoarea dată de relația (32).

În cazul titrării bazelor slabe cu acizi tari se obțin relații analoge. În cazul utilizării perechilor de valori de după echivalență (exces de acid) pentru calculul volumului de echivalență se va folosi relația (11).

Pentru exemplificare se folosesc datele titrării potențiometrice ale acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, trecute în tabelul 1. Titrarea a fost condusă cu un pH-metru MV 11S, folosind un electrod de sticlă, Titrarea a fost condusă în atmosferă de azot la temperatura de 22°C. Valorile pH au fost măsurate cu o exactitate de $\pm \pm 0,01$ unității de pH.

Tabel 1

Titrarea a 500 ml HCl $2 \cdot 10^{-3}$ N cu NaOH
 $2 \cdot 10^{-1}$ N (F = 0,89285)

ml NaOH	pH	ml NaOH	pH
4,00	3,31	5,60	7,38
4,50	3,48	5,70	9,32
5,00	3,74	5,80	9,61
5,10	3,84	5,90	9,85
5,20	3,96	6,00	9,97
5,30	4,13	6,25	10,21
5,40	4,43	6,50	10,34
5,50	4,88	6,75	10,46

Exemplul de calcul.

$$V_0 = 500 \text{ ml}$$

$$V_1 = 5,20 \text{ ml} \quad \text{pH}_1 = 3,96 \quad \rho = \frac{505,2}{505,4} \cdot 10^{0,47} = 2,95$$

$$V_2 = 5,40 \text{ ml} \quad \text{pH}_2 = 4,43 \quad 1 - \rho = 1,95$$

$$\Delta \text{pH} = 0,47$$

$$V_e = 5,40 + \frac{0,20}{1,95} = 5,503 \text{ ml}$$

Valoarea calculată a volumului de echivalență este influențată de exactitatea cu care este determinată valoarea ΔpH utilizată în calcule. Pentru a arăta mărimea

acestei influențe, în tabelul 2 sînt redate valorile volumelor de echivalență calculate utilizînd perechi de valori V și pH alese în condiții diferite. Final se calculează abaterea standard a volumului mediu de echivalență [14].

Tabel 2

V_1 ml	V_2 ml	V ml	ΔpH	V_e ml
4,00	4,50	0,50	0,17	5,544
4,90	5,10	0,20	0,16	5,550
4,80	5,20	0,40	0,33	5,553
4,70	5,30	0,60	0,56	5,529
4,60	5,40	0,80	0,92	5,512
4,50	5,50	1,00	1,40	5,549
5,20	5,40	0,20	0,47	5,502
5,15	5,45	0,30	0,30	5,519
5,20	5,30	0,10	0,14	5,563
5,30	5,40	0,10	0,30	5,500
5,40	5,50	0,10	0,35	5,581
5,50	5,60	0,10	1,50	5,600

Perechile de valori alese pentru calculul volumului de echivalență au fost luate de pe un grafic pe care au fost reprezentate la o scară mai mare datele titrării din tabelul 1.

Valoarea medie a volumului de echivalență calculată cu ajutorul celor douăsprezece valori din tabel este $V_e = 5,54 \pm 0,025$

În tabelul 3 sînt redate comparativ valorile volumelor de echivalență calculate pe baza unor metode cunoscute în literatură [8—12]. Metodele de calcul utilizate pentru comparare folosesc pași (ΔV) mici ai titrării cu valorile corespunzătoare ale pH-ului luate din imediata vecinătate a volumului de echivalență. Metodele de calcul folosite drept comparație impun în majoritatea cazurilor adaosuri egale de reactiv cel puțin în domeniul din jurul volumului de echivalență.

Tabel 3

Metoda de calcul	V_e
Metoda G. Gran [4]	5,56 ml
Metoda C. Liteanu și D. C. Cörmöş [6]	5,59 ml
Metoda F. L. Hahn [8]	5,58 ml
Metoda J. M. H. Fortuin [9]	5,58 ml
Metoda F. L. Hahn-G. Weiler [10]	5,60 ml
Metoda Fl. Fenwick [11]	5,52 ml
Metoda Y. F. Yan [12]	5,55 ml
Metoda propusă	5,54 ml \pm 0,025 ml

Din datele tabelului 3 rezultă o bună concordanță a valorilor volumelor de echivalență chiar în cazul utilizării unor pași (ΔV) mari ai titrării, ceea ce nu se poate afirma despre metodele de calcul cu care s-a comparat metoda de față.

Datele experimentale fiind afectate de erori întâmplătoare, valoarea medie a volumului de echivalență va aproxima mai bine valoarea adevărată.

Pentru găsirea valorii optime a volumului de echivalență este indicat să se folosească în calcule valorii ΔV mici, selecționate în special din domeniul variațiilor mai mari ale pH-ului, însă din acele stadii ale titrării unde valorile pH sînt încă suficient de stabile și neinfluențate sensibil de hidroliza sării rezultate [13]. În cazul sărurilor cu hidroliză se aleg perechile de valori $V - \text{pH}$ de la o distanță de peste 1—2% de valoarea volumului de echivalență, în funcție de tăria acidului sau bazei.

Relațiile deduse pentru calculul volumului de echivalență sînt valabile în condițiile respectării relației de bază (5) și dacă titrarea este condusă la temperatură și forță ionică constantă.

Metoda de calcul este ușor aplicabilă conducînd la rezultate cu atît mai exacte cu cît variațiile de pH în decursul titrării sînt mai mari.

BIBLIOGRAFIE

1. B. Cavanagh, J. Chem. Soc., **1928**, 843.
2. B. Cavanagh, J. Chem. Soc., **1928**, 855.
3. J. F. Haringshaw, Analyst, **87**, 463 (1962).
4. G. Gran, Acta Chem. Scand., **4**, 559 (1950).
5. C. Liteanu și D. C. Cörmöş, Talanta, **7**, 32, (1960).
6. C. Liteanu și D. C. Cörmöş, Talanta, **7**, 38 (1960).
7. V. V. Bardin și L. A. Kolmakova, Zhur. Anal. Khim., **23**, 1447 (1968).
8. F. L. Hahn, Z. Analyt. Chem., **87**, 263 (1931).
9. J. M. H. Fortuin, Analyt. Chim. Acta, **24**, 175 (1961).
10. F. L. Hah și G. Weiler, Z. Analyt. Chem., **69**, 417 (1926).
11. F. Fenwick, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **4**, 144, (1932).
12. Y. Yan, Analyt. Chem., **37**, 1588 (1965).
13. J. E. House, R. C. Reiter, J. Chem Educ., **45**, 679 (1968).
14. W. J. Youden, *Statistical Methods of Chemists*, Ed. 2 John-Wiley, New-York, 1955, pag. 13.

СКОРОСТНОЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ОБЪЁМА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ (I)

(Резюме)

В работе приводится удобный метод вычисления объёма эквивалентности при потенциометрическом титровании крепких и слабых одновалентных кислот и крепких и слабых одновалентных оснований крепкими кислотами.

Устанавливаются соотношения, при помощи которых вычисляются значения объёмов эквивалентности для разных случаев, а именно:

Крепкая кислота — крепкое основание. До эквивалентности используется соотношение (11). После эквивалентности используется соотношение (22).

Крепкое основание — крепкая кислота. До эквивалентности используется соотношение (22). После эквивалентности используется соотношение (11).

Слабая кислота — крепкое основание. До эквивалентности используется соотношение (33). После эквивалентности используется соотношение (22).

Слабое основание — крепкая кислота. До эквивалентности используется соотношение (33). После эквивалентности используется соотношение (11).

Соотношения были проверены при помощи экспериментальных потенциометрических титрований и были получены хорошие результаты. Дисперсия значений среднего объёма эквивалентности не превышала 0,05 мл.

A FAST METHOD OF CALCULATING THE EQUIVALENCY VOLUME IN ACIDO-BASIC
POTENTIOMETRIC TITRATION (I)

(S u m m a r y)

The authors present a fast method to calculate the equivalency volume in potentiometric titration of monovalent weak and strong acids and of the monovalent weak and strong bases with strong acids.

There were established the relations by means of which the values of equivalency volumes were calculated for different cases namely:

Strong acid - Strong base, Before equivalency relation (11) is used. After equivalency relation (22) is used.

Strong base - Strong acid, Before equivalency relation (22) is used. After equivalency relation (11) is used.

Weak acid - Strong base, Before equivalency relation (33) is used. After equivalency relation (22) is used.

Weak base - Strong acid, Before equivalency relation (33) is used. After equivalency relation (11) is used.

The relations were verified by means of some experimental potentiometric titrations. Good results were obtained, the dispersion of the values of medium volume of equivalency not exceeding 0.05 ml.

Al X-lea congres al Societății Italiene de Chimie. Între 17 și 21 iunie 1968 s-a desfășurat la Padova cel de-al X-lea Congres al Societății Italiene de Chimie. Congresul de Chimie este un eveniment important în viața științifică italiană, frecvența sa fiind o dată la șase ani.

La sfârșitul unui stagiu de bursier în Italia, mi s-a oferit prilejul să particip la această manifestare.

În analele congresului — apărute în trei volume — au fost inserate rezumatele a peste 500 lucrări științifice, majoritatea lor fiind programate și pentru comunicare orală.

Congresul și-a desfășurat lucrările în 20 de secțiuni, profilate pe specialități restrinse. Enumerarea acestor specialități este edificatoare pentru preocupările actuale ale chimiștilor italieni: I Chimie teoretică; II Termodinamică chimică; III Spectroscopie moleculară; IV Structură chimică prin difracție; V Chimia fizică a stării solide și a suprafețelor; VI Electroliți și procese electrochimice; VII Metodologie analitică și echilibre în soluție; VIII Chimie organică; IX Chimia compușilor de coordinație și elemento-organici; X Chimia nucleară și a radioelementelor; XI Chimia temperaturilor și a presiunilor înalte; XII Fundamentele chimice și fizico-chimice ale tehnologiei și chimiei aplicate; XIII Reacții și sinteze organice; XIV Cinetică și mecanisme de reacție; XV Chimia substanțelor organice naturale; XVI Chimia macromoleculor; XVII Chimia medicamentelor și a produșilor biologic-activi; XVIII Biochimie; XIX Chimia alimentelor; XX Chimie agrară și industrie agrară.

După numărul de lucrări prezentate, ponderea cea mai mare a avut-o — pe specialități largi — chimia organică, urmată de chimia fizică și chimia anorganică.

În cele ce urmează mă voi mărgini la o sumară trecere în revistă a unora din lucrările prezentate la secția a V-a.

Astfel, G. R o v i d a, E. Z a n a z z i și E. F e r r o n i abordează în *Studiul LEED al adsorbției oxigenului pe suprafața (111) a siliciului problema dependenței dintre intensitatea petelor*

de difracție a electronilor lenți (metoda LEED) și gradul de acoperire a suprafeței. Pe această bază se urmărește cinetica adsorbției oxigenului și se discută diferite modele pentru suprafața (111) a siliciului.

În *Adsorbția metilchinolinei la interfețele mercur/soluție și aer/soluție*, S. B o r d i și G. P a p e s c h i cercetează comportamentul izomerilor 2- și 4-metilchinolină la cele două interfețe folosind măsurători electrocapilare și de adsorbție. Se discută efectul electronilor π în orientarea moleculelor adsorbite, valoarea momentului lor de dipol, etc.

În *Formarea și stabilitatea asociatului tributilfosfat-LiNO₃*, E. C h i f u și G. G a b r i e l l i studiază variația tensiunii interfaciale în funcție de concentrație la sistemul extractiv soluție apoasă de LiNO₃/soluție hexanică de tributilfosfat (TBP). Pe această cale se indică existența asociatului LiNO₃·2TBP la interfața apă/hexan.

Cele de mai sus reprezintă o parte din lucrările prezentate de laboratorul Institutului de chimie fizică al Universității din Florența — director prof. E. F e r r o n i.

Colectivul prof. E. B o r e l l o de la Institutul de chimie fizică al Universității din Torino a comunicat cercetări de adsorbție privind:

— Modificări induse de interacțiunea cu suprafața solidă în starea electronică a moleculei CO.

— Adsorbția nitrililor pe Cr₂O₃.

— Spectre IR ale gazelor adsorbite pe suprafețe solide în condiții de ultra-vid.

Au mai fost prezentate lucrări despre:

— Influența metalelor din perioada IV, în concentrații mici (10–5000 p.p.m.), asupra recristalizării fierului (Institutul de chimie generală și anorganică de la Facultatea de farmacie, Univ. Torino).

— Proprietăți magnetice și structurale ale soluțiilor solide formate de oxidul de magneziu și de cobalt cu și fără adaos de litiu (Institutul de chimie generală, Univ. Perugia).

— Mecanismul chemosorbției și catalizei amestecurilor H₂/O₂ pe oxizi metalici semiconductori

și izolatori (Institutul de chimie generală și anorganică, Univ. Bari), etc.

Ședințele pe secții s-au desfășurat în clădirile Universității din Padova.

La Congres au participat delegați ai Societăților de Chimie din Franța, Anglia, Olanda, Polonia, Iugoslavia etc.

În zilele congresului a fost deschisă o expoziție de aparate științifice, produse de firme italiene și străine.

Au fost organizate excursii și alte programe culturale. Cu prilejul recepției oferite de rectorul Universității, am avut prilejul să admir — în sala „Catedrei lui Galileo Galilei” din Palazzo del Bo — chipul compatriotului nostru Constantin Cantacuzino, alături de alți oameni celebri, toți foști studenți la Padova.

E. CHIFU

ERRATA

<i>Pag. Page</i>	<i>Rindis Line</i>	<i>In loc de: Instead of:</i>	<i>Se va citi: Read:</i>
54	Table 4	40.1	14.0
55	Table 7	10.4	14.0
108	Tabel 1	Tperattrare	Tpretratare



În cel de al XIV-lea an de apariție (1969) *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 XIV году издания (1969) *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 XIV-me année de publication (1969) 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

Abonament anual : 20 lei seria, 160 lei toate seriile. Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factori poștali și prin difuzorii voluntari din întreprinderi și instituții.

Prețul 10 lei