

STUDIA  
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1970

C L U J

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

**REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. GH. MARCU, prof. A. NEGUCIOIU**

**COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. I. CĂDARIU, prof. C. GH. MACAROV  
membru corespondent al Academiei, prof. GH. MARCU, conf. L. ONICIU (redactor res  
sabil), lector 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 — CONTENTS — INHALT

- D.C.CÖRMÖȘ, I. MARUSCIAC, Metodă rapidă de calcul al volumului de echivalență în titrarea potențimetrică acido-bazică (II) ● Удобный метод вычисления объёма эквивалентности при кислотно-основном потенциометрическом титровании (II) ● Méthode rapide de calcul du volume d'équivalence dans le titrage potentiométrique acido-basique (II) . . . . . 3
- CONST. GH. MACAROVICI, E. MOȚIU, E. PERȚE, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides (X). Complexes de  $Zr^{4+}$  et  $Th^{4+}$  avec les acides gluconique et saccharique ● Combinații complexe cu hidroxiacizi (X). Compleși de zirconiu și toriu cu acizii gluconic și zaharic ● Комплексные соединения с гидроксикислотами (X). Комплексы циркония и тория с глюконовой и сахарной кислотами . . . . . 15
- E. PERȚE, CONST. GH. MACAROVICI, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides (XI). Étude potentiométrique et conductométrique du système  $In^{3+}$ -acide gluconique et gluconate de potassium ● Combinații complexe cu hidroxiacizi (XI). Studiul potențimetric și conductometric al sistemului  $In^{3+}$  — acid gluconic și gluconat de potasiu ● Комплексные соединения с гидроксикислотами (XI). Потенциометрическое и кондуктометрическое исследование системы  $In^{3+}$  — глюконовая кислота и глюконат калия . . . . . 23
- L. STĂNESCU, S. GOCAN, I. ARDELEAN, ȘT. MAN, Studiul unor proprietăți electrice și structurale ale sistemului semiconductor  $V_2O_5 - Bi_2O_3$  ● Исследование некоторых электрических и структурных свойств системы полупроводников  $V_2O_5 - Bi_2O_3$  ● Étude de certaines propriétés électriques et structurales du système des semi-conducteurs  $V_2O_5 - Bi_2O_3$  . . . . . 37
- S. GOCAN, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN, ȘT. MAN, Unele date structurale și electrice ale sistemului  $V_2O_5 - PbO$  ● Некоторые структурные и электрические данные системы  $V_2O_5 - PbO$  ● Données structurales et électriques relatives au système  $V_2O_5 - PbO$  . . . . . 43
- I. AL. CRIȘAN, S. SASU, Calculul concentrației de echivalență în reacțiile cu parteneri precipitați ● Вычисление концентрации эквивалентности в реакциях с осаждаемыми партнерами ● Calcul de la concentration d'équivalence dans les réactions à partenaires précipités . . . . . 49
- I. VODNĂR, D. COSTIN, Hidroperoxidarea cumenului în condiții statice ● Гидропероксидирование кумола в статических условиях ● Hydroperoxydation du cumène dans des conditions statiques' . . . . . 55
- V. FĂRCĂȘAN, S. FLOREA, R. BEJU, Benzofuro-benzothiazoles (I). Application de la réaction de Jacobson pour l'obtention des benzofuro-benzothiazoles ● Benzofuro-benzotiazoli (I). Aplicarea reacției Jacobson pentru obținerea benzofuro-benzotiazolilor ● Бензофуробензотиазолы (I). Применение реакции Якобсона для получения бензофуробензотиазолов . . . . . 63
- I. GANEA, R. ȚĂRANU, On the condensation of o-phenylenediamine with m-nitrobenzyl chloride ● Reacția de condensare dintre o-fenilendiamină și clorura de m-nitrobenzil ● Реакция конденсации между o-фенилендиамином и m-нитробензиловым хлоридом . . . . . 67

- I. GANEA, R. ȚĂRANU, On the Action of Hydrochloric Acid upon N,N-dinitrobenzyl-N'-formyl-o-phenylenediamine • Despre acțiunea acidului clorhidric asupra N,N-dinitrobenzil-N'-formil-o-fenilendiaminei • О действии соляной кислоты на N,N-динитробензил-N'-формил-о-фенилендиамин . . . . . 73
- M. IONESCU, I. HOPĂRTEAN, Despre acridone (XXXVII). Obținerea 6-nitro-1,4-dimetoxiacridonei prin reacția Tănăsescu • Об акридолах (XXXVII). Получение 6-нитро-1,4-диметоксиакридола посредством реакции Тэнэеску • Sur les acridones (XXXVII). L'obtention de la 6-nitro-1,4-dimétoxy-acridone par la réaction Tănăsescu . . . . . 77
- CS. VÁRHELYI, I. ZSAKÓ, Z. FINTA, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XXIV). The Hydrogen-Bis-1,2-Cyclopentanedion-Dioximato-Di-Selenocyanato-Cobalt(III) Acid and the Aqutation Kinetics of the  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  Ion • Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție la combinațiile complexe (XXIV). Acidul hidrogen-bis-1,2-ciclopentandiondioxim-diselenocianato-cobaltiat și cinetica de acvotizare a ionului  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  • Кинетика и механизм реакций замещения комплексных соединений (XXIV). Водород бис-1,2-циклопентандиондиооксим-диселеноцианато-кобальтовая кислота и кинетика аквации иона  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  . . . . . 81
- J. M. HOWELL, A Computer Program for the Calculation of Molecular Coordinates • Un program pentru calcularea coordonatelor moleculare • Программа для вычисления молекулярных координат . . . . . 87
- I. ZSAKÓ, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XXV). Solvation of  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]^-$  and  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-phenetidine})_2]^-$  Complex Ions in Ethanol-Water Mixtures • Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție la complecși (XXV). Solvatarea ionilor complecși  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidin})_2]^-$  și  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenetidin})_2]^-$  în amestecul de etanol-apă • Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XXV). Сольватция комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{п-толуидин})]^-$  и  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{п-фенетидин})_2]^-$  в смесях этанол-вода . . . . . 93
- I. AL. CRIȘAN, Titrări succesive • Последовательные титрования • Successive Titrations . . . . . 105
- F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI, I. MIKULÁS, Über  $\alpha$ -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXXVIII). Polarographische Untersuchung über die Nyoximato-kupfer(II)-Chelatverbindungen • Despre  $\alpha$ -dioximatii metalelor tranziționale (XXXVIII). Studiu polarografic asupra niioximatochelurilor de cupru(II) • О  $\alpha$ -диоксиматах переходных металлов (XXXVIII). Полярграфическое исследование ниюксимато-хелатов меди(II). . . . . 113
- C. LIȚEANU, D. C. CÔRMȘ, Contribuții la determinarea punctului de echivalență (XI). Condiția de calcul analitic a punctului de intersecție în titrarea liniară, prin metoda celor mai mici patrate • К вопросу об определении точки эквивалентности (XI). Условие аналитического вычисления точки пересечения при линейном титровании методом наименьших квадратов • Contributions to the Equivalence Point Determination (XI). The Condition of Analytic Calculus of the Intersection Point in Linear Titration by the Least Squares Method . . . . . 119
- L. KÉKEDY, F. MAKKAY, Improvement of Biamperometric Titration Curves by Pretreatment of the Platinum Indicator Electrodes • Îmbunătățirea formei curbelor de titrare biamperometrică prin pretratarea electrozilor indicatori de platină • Улучшение форм кривых биаперометрического титрования посредством предварительной обработки платиновых индикаторных электродов . . . . . 129
- E. SCHÖNBERGER, S. WAHMÜLLER, Metoda gazcromatografică pentru determinarea cantităților mici de carbonați alcalini • Газохроматографический метод определения малых количеств щелочных карбонатов • Méthode gazchromatographique pour la détermination des petites quantités de carbonates alcalins . . . . . 135
- I. AL. CRIȘAN, M. NOVEANU, Ecuațiile gradului de transformare și gradului de formare în reacții analitice cu echilibre deplasate • Уравнения степени преобразования и степени образования при аналитических реакциях со смещенными равновесиями • Equations du degré de transformation et du degré de formation dans les réactions analytiques à équilibres déplacés . . . . . 139
- I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, AL. POPESCU, Thiocyanato-chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse (VI). Bestimmung des Kadmiums mit rhodanilatähnlichen Verbindungen • Complecși tiocianato-cromici în analiza chimică (VI). Determinarea cadmiului sub formă de combinații analoge sării lui Reinecke • Тиоцианатохромовые комплексы в химическом анализе (VI). Определение кадмия в виде соединений аналогов соли Рейнке . . . . . 145



## METODĂ RAPIDĂ DE CALCUL AL VOLUMULUI DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ ACIDO-BAZICĂ (II)

de

D. C. CÔRMÔȘ și I. MARUȘCIAC

Într-o lucrare anterioară [1], am indicat o metodă rapidă de calcul a volumului de echivalență în titrarea potențiomtrică acido-bazică a acizilor tari și slabi monovalenți, precum și a bazelor tari și slabe monovalente, utilizând ca agenți de titrare acid și bază tare monovalentă.

În lucrarea de față extindem metoda de calcul prin prezentarea unei metode generale și rapide de calcul a volumului de echivalență corespunzător treptelor succesive de neutralizare, aplicabilă titrărilor potențiomtrice ale acizilor polivalenți cu o bază tare monovalentă (hidroxid de sodiu) și a bazelor polivalente cu un acid tare monovalent (acidul clorhidric).

Pînă în prezent nu există în literatură indicații referitoare la vreo metodă de calcul a volumului de echivalență în titrarea potențiomtrică acido-bazică care să țină seama de concentrația principalelor specii ionice ale treptelor succesive de disociere.

Metoda de calcul pe care o propunem în prezenta lucrare ține seama de constantele de disociere și de concentrația principalelor specii ionice care hotărăsc valorile pH-urilor corespunzătoare diferitelor stadii ale titrării. Metoda de calcul are totuși caracter aproximativ în special în cazurile în care se folosesc în calcul perechi de valori  $V - \text{pH}$  din imediata vecinătate a punctului de echivalență, întrucît nu ține seama de concentrațiile tuturor speciilor ionice existente în soluție la pH-ul determinat [2]. Concentrația unor specii ionice prezente și nefolosite în calcul poate fi însă neglijată dacă ne situăm cu calculul la o distanță adecvată de volumul de echivalență care se determină, așa cum se vede din datele tabelului 2.

Calculul independent al volumelor succesive de echivalență din datele titrării potențiomtrice este util în toate cazurile în care volumele succesive de echivalență nu pot fi deduse din valoarea primului volum. Astfel de situații apar, de exemplu, în cazul titrării amestecurilor de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  sau  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , precum și în cazul titrării potențiomtrice a heteropoliacizilor cînd numărul de protoni disociați la prima echivalență poate diferi mult de cei disociați în treptele următoare. Menționăm totodată că și în cazul acizilor și bazelor polivalente aflate singure într-un sistem de titrare, valorile volumelor succesive de echivalență pot diferi într-o oarecare măsură din cauza hidrolizei sării rezultate la treapta respectivă de neutralizare.

În cele ce urmează se prezintă considerațiile teoretice care stau la baza calculului relațiilor utilizate pentru determinarea volumului de echivalență în diferitele trepte de neutralizare, precum și exemple de calcul privind modul lor de aplicare. În acest scop se folosesc datele titrării potențiometrice ale acidului fosforic cu hidroxid de sodiu din tabelul I.

## I. TITRAREA ACIZILOR POLIVALENȚI CU O BAZĂ TARE MONOVALENTĂ

a) **Înainte de echivalență.** Deoarece acizii polivalenți se comportă ca acizi slabi, valoarea  $pH$ -ului în diferitele stadii ale titrării se calculează cu ajutorul relației :

$$pH = pK_{a,n} + \log \frac{C_{sare}}{C_{acid}} \quad (1)$$

în care  $C_{sare}$  este concentrația sării rezultată în urma neutralizării și  $C_{acid}$  este concentrația acidului rămas încă neneutralizat și care se substituie în relația (1) în mod adecvat în funcție de stadiul titrării, iar  $pK_a$  este logaritmul zecimal cu semn schimbat al constantei de disociere a treptei de neutralizare pentru care se calculează volumul de echivalență ( $V_e$ ).

În cazul titrării acidului polivalent cu o bază tare monovalentă se pot face următoarele considerațiuni : dacă se titrează  $V_0$  ml acid polivalent de concentrația inițială  $C_{H_nA}$  cu o bază tare monovalentă de concentrație  $C_B$ , atunci concentrația acidului polivalent rămas netitrat la a  $n$ -a treaptă de neutralizare va fi dată de relația :

$$C_{H_{n-(n-1)}}A^{n-1} = nC_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (2)$$

iar concentrația sării formate la a  $n$ -a treaptă de neutralizare va fi dată de relația :

$$C_A^{n-} = C_B \frac{V}{V_0 + V} - (n-1)C_A \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (3)$$

Introducînd în relația (1) valorile lui  $C_{H_{n-(n-1)}}A^{n-1}$  și  $C_A^{n-}$  din relațiile (2) și (3), obținem :

$$pH = pK_{a,n} + \log \frac{C_B V - (n-1)C_A V_0}{nC_A V_0 - C_B V} \quad (4)$$

Întrucît are loc relația

$$nC_A V_0 = C_B V_{e,n},$$

înlocuind în (4)  $C_A V_0$  și aranjînd convenabil termenii, obținem :

$$pH = pK_{a,n} + \log \left( -1 + \frac{V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V)} \right) \quad (5)$$

de unde

$$\frac{V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V)} = 1 + 10^{pH - pK_{a,n}} \quad (6)$$

Dînd acum lui  $V$  și  $pH$  succesiv două valori, avem :

$$\frac{V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V_1)} = 1 + 10^{pH_1 - pK_{a,n}} \quad (7)$$

și

$$\frac{V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V_2)} = 1 + \log 10^{pH_2 - pK_{a,n}}, \quad (8)$$

de unde împărțind membru cu membru și notînd  $V_2 - V_1 = \Delta V$ , obținem :

$$V_{e,n} = V_1 + \frac{\Delta V}{1 - \rho_{a,n}} \quad (9)$$

în care

$$\rho_{a,n} = \frac{1 + 10^{pH_1 - pK_{a,n}}}{1 + 10^{pH_2 - pK_{a,n}}}. \quad (10)$$

b) **După echivalență.** Pentru calculul valorii  $pH$ -ului de după al  $n$ -lea punct de echivalență, se utilizează relația :

$$pH = pK_{a,(n+1)} + \log \frac{C_B V - n C_A V_0}{(n+1) C_A V_0 - C_B V}. \quad (11)$$

Înlocuind aici  $n C_A V_0 = C_B V_{e,n}$ , obținem :

$$pH = pK_{a,(n+1)} + \log \frac{V - V_{e,n}}{\frac{n+1}{n} V_{e,n} - V}. \quad (12)$$

Din relația (12) după o aranjare convenabilă a termenilor, se obține în mod analog

$$\frac{V_{e,n}}{n(V - V_{e,n})} = 1 + 10^{pK_{a,(n+1)} - pH} \quad (13)$$

Dînd și acum lui  $V$  și  $pH$  din (13) două valori  $V_3, pH_3$  și  $V_4, pH_4$  și împărțind apoi membru cu membru, obținem :

$$\frac{V_4 - V_{e,n}}{V_3 - V_{e,n}} = \rho_{a,n} \quad (14)$$

în care

$$\rho_{a,n} = \frac{1 + 10^{pK_{a,(n+1)} - pH_3}}{1 + 10^{pK_{a,(n+1)} - pH_4}} \quad (15)$$

de unde rezultă imediat

$$V_{e,n} = V_3 + \frac{\Delta V}{1 - \rho_{a,n}} \quad (16)$$

unde

$$\Delta V = V_4 - V_3.$$

## II. TITRAREA BAZELOR POLIVALENTE CU ACIZI TARI MONOVALENȚI

a) **Înainte de echivalență.** În cazul bazelor polivalente valoarea  $pH$ -ului în diferitele stadii ale titrării dinaintea treptelor de neutralizare se calculează cu ajutorul relației:

$$pOH = pK_{b,n} + \log \frac{C_{\text{sare}}}{C_{\text{bază}}} \quad (17)$$

sau deoarece  $pH + pOH = pH_2O$ , avem:

$$pH = pH_2O - pOH = pH_2O - pK_{b,n} - \log \frac{C_{\text{sare}}}{C_{\text{bază}}} \quad (18)$$

în care  $C_{\text{sare}}$  și  $C_{\text{bază}}$  sînt concentrația sării rezultată în urma neutralizării și concentrația bazei rămasă netitrată într-un anumit stadiu al titrării și care se substituie în mod adecvat:

În cazul titrării bazei polivalente se pot face de asemenea următoarele considerațiuni: dacă se titrează  $V_0$  ml bază polivalentă de concentrație inițială  $C_{B(OH)_n}$ , cu un acid monobazic de concentrație  $C_{HX}$ , atunci concentrația bazei polivalente rămasă netitrată în treapta a  $n$ -a de neutralizare este dată de relația:

$$C_{B(OH)_{n-(n-1)}}^{(n-1)} = nC_B \frac{V_0}{V_0 + V} - C_{HX} \frac{V}{V_0 + V} \quad (19)$$

iar concentrația sării rezultată, de relația:

$$C_B^{n+} = C_{HX} \frac{V}{V_0 + V} - (n-1) C_B \frac{V_0}{V_0 + V}. \quad (20)$$

Din (17) folosind expresiile din (19) și (20) obținem:

$$pH = pH_2O - pK_{b,n} - \log \frac{C_{HX}V - (n-1)C_B V_0}{nC_B V_0 - C_{HX}V} \quad (21)$$

Punînd și aici  $nC_B V_0 = C_{HX} V_{e,n}$ , avem:

$$pH = pH_2O - pK_{b,n} - \log \frac{nV - (n-1)V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V)},$$

sau

$$\frac{nV - (n-1)V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V)} = 10^{pH_2O - pH - pK_{b,n}} \quad (22)$$

Însă din (22) după o aranjare convenabilă a termenilor, rezultă:

$$\frac{V_{e,n}}{n(V_{e,n} - V)} = 1 + 10^{pH_2O - pH - pK_{b,n}}.$$

Dînd acum două valori lui  $V$  și  $pH$  și împărțind membru cu membru relațiile rezultate obținem ca și în cazul precedent

$$V_{e,n} = V_1 + \frac{\Delta V}{1 - \rho_{b,n}} \quad (23)$$

în care

$$\rho_{b,n} = \frac{1 + 10^{\rho B_n - \rho H_1}}{1 + 10^{\rho B_n - \rho H_2}} \quad (24)$$

unde

$$\rho B_n = \rho H_2 O - \rho K_{b,n}. \quad (25)$$

b) **După echivalență.** Pentru calculul valorii  $\rho H$ -ului corespunzător diferitelor trepte de neutralizare, se folosește relația :

$$\rho H = \rho H_2 O - \rho K_{b,(n+1)} - \log \frac{C_{HX} \frac{V}{V_0 + V} - n C_B \frac{V_0}{V_0 + V}}{(n+1) C_B \frac{V}{V_0 + V} - C_{HX} \frac{V}{V_0 + V}} \quad (26)$$

și deoarece avem  $n C_B V_0 = C_{HX} V_{e,n}$  după înlocuire în ecuația (26) se obține :

$$\rho H = \rho H_2 O - \rho K_{b,(n+1)} - \log \frac{n(V - V_{e,n})}{(n+1)V_{e,n} - nV}, \quad (27)$$

de unde

$$\frac{(n+1)V_{e,n} - nV}{n(V - V_{e,n})} = 1 + 10^{-\rho B_{n+1} + \rho H} \quad (28)$$

în care  $\rho H_2 O - \rho K_{b,(n+1)} = \rho B_{n+1}$ .

Relația (28) se mai poate scrie însă și sub forma

$$\frac{V_{e,n}}{n(V - V_{e,n})} = 1 + 10^{\rho H - \rho B_{n+1}}. \quad (29)$$

Dînd apoi în (29) lui  $V$  și  $\rho H$  din nou două valori  $V_3, \rho H_3$  și  $V_4, \rho H_4$  și împărțind apoi membru cu membru relațiile obținute, avem :

$$\frac{V_4 - V_{e,n}}{V_3 - V_{e,n}} = \rho_{b,n} \quad (30)$$

în care

$$\rho_{b,n} = \frac{1 + 10^{\rho H_3 - \rho B_{n+1}}}{1 + 10^{\rho H_4 - \rho B_{n+1}}}$$

de unde

$$V_{e,n} = V_3 + \frac{\Delta V}{1 - \rho_{b,n}} \quad (31)$$

*Exemplu. Acid polivalent — bază tare monovalentă.*

Pentru ilustrare se folosesc datele titrării potențiometrice din tabelul 1.

A) *Primul punct de echivalență.*

a) **Înainte de echivalență.** Pentru calcul se utilizează relația (9), pentru  $n = 1$ .

Luînd

$V_1 = 4,50 \text{ ml}$	$\rho H_1 = 3,15$	$\rho H_1 - \rho K_{a,1} = 1,026$
$V_2 = 4,75 \text{ ml}$	$\rho H_2 = 3,34$	$\rho H_2 - \rho K_{a,1} = 1,216$
	$\rho K_{a,1} = 2,124$	

Titarea a 100 ml  $H_3PO_4$  0,01, M, cu soluție de NaOH 0,2 N. Titarea a fost condusă în atmosferă liberă de  $CO_2$ , la temperatura de 24°C. Ca electrod indicator s-a folosit un electrod de sticlă, iar ca electrod-comparație, electrodul saturat de calomel. Valorile  $pH$  au fost citite la un  $pH$ -metru M.V. 11 S cu o exactitate de 0,01 unități de  $pH$

NaOH ml	pH	NaOH ml	pH	NaOH ml	$pH$	NaOH ml	$pH$
0,00	2,17	6,50	6,56	4,75	3,34	10,25	8,32
0,25	2,19	6,75	6,67	5,00	3,70	10,50	9,06
0,50	2,22	7,00	6,76	5,10	3,83	10,75	10,03
1,00	2,27	7,50	6,92	5,20	4,42	11,00	10,38
1,50	2,34	8,00	7,10	5,30	5,17	11,25	10,56
2,00	2,42	8,50	7,27	5,40	5,55	11,50	10,68
2,50	2,50	9,00	7,44	5,50	5,76	12,00	10,83
3,00	2,61	9,25	7,55	5,60	5,95	12,50	10,92
3,50	2,73	9,50	7,69	5,75	6,11	13,00	10,98
4,00	2,89	9,75	7,83	6,00	6,30	14,00	11,07
4,50	3,15	10,00	8,05	6,25	6,45	—	—

Se obține

$$\rho_{a,1} = \frac{11,617}{17,4437} = 0,6659$$

și rezultă

$$V_{e,1} = 4,50 + 0,748 = 5,248 \text{ ml}$$

b) **După echivalență.** Pentru calcul se folosește relația (16) pentru  $n = 1$ .

Luând

$$\begin{aligned} V_3 &= 5,40 \text{ ml} & pH_3 &= 5,55 & pK_{a,2} - pH_3 &= 1,6555 \\ V_4 &= 5,60 \text{ ml} & pH_4 &= 5,95 & pK_{a,2} - pH_4 &= 1,2555 \\ & & pK_{a,2} &= 7,2055. \end{aligned}$$

Se obține

$$\rho_{a,1} = \frac{46,24}{19,01} = 2,4324,$$

de unde

$$V_{e,1} = 5,40 - 0,14 = 5,260 \text{ ml}$$

B) *Al doilea punct de echivalență.*

a) **Înainte de echivalență.** Pentru calcul se utilizează relația (9), pentru  $n = 2$ .

Luând

$$\begin{aligned} V_1 &= 10,10 \text{ ml} & pH_1 &= 8,15 & pH_1 - pK_{a,2} &= 0,9445 \\ V_2 &= 10,30 \text{ ml} & pH_2 &= 8,40 & pH_2 - pK_{a,1} &= 1,1945 \\ & & pK_{a,2} &= 7,2055. \end{aligned}$$

Se obține

$$\rho_{a,2} = \frac{9,801}{6,650} = 0,58864$$

de unde

$$V_{e,2} = 10,10 + 0,486 = 10,586 \text{ ml}$$

b) **După echivalență.** Pentru calcul se utilizează relația (16), pentru  $n = 2$ .  
Luînd

$$\begin{aligned} V_3 = 10,70 \text{ ml} & \quad pH_3 = 9,90 & \quad pK_{a,3} - pH_3 = 1,986 \\ V_4 = 10,90 \text{ ml} & \quad pH_4 = 10,26 & \quad pK_{a,3} - pH_4 = 1,626 \\ & & \quad pK_{a,3} = 11,886. \end{aligned}$$

Se obține

$$\rho_{a,2} = \frac{97,84}{43,27} = 2,2612$$

de unde

$$V_{e,2} = 10,70 - 0,1586 = 10,54 \text{ ml.}$$

Deoarece relațiile deduse și utilizate pentru calculul  $pH$ -ului în diferitele stadii de neutralizare nu sînt tocmai riguroase întrucît nu țin seama de concentrațiile relative existente ale tuturor speciilor ionice din sistemul de titrare în diferitele stadii ale titrării, în continuare se evaluează măsura în care influențează asupra valorilor  $pH$ -urilor, omiterea din sistem a speciilor ionice considerate secundare. În acest scop s-au calculat concentrațiile molare relative ale speciilor ionice existente în sistem pentru diferite valori ale  $pH$ -ului, în special din jurul echivalențelor [2]. Calculele s-au efectuat pentru  $[H_3PO_4] = 0,01 \text{ M}$ . Concentrațiile molare relative găsite sînt redată în coloanele 2,3,4 și 5 ale tabelului 2, iar valorile  $pH$  — ului recalculat pe baza speciilor ionice utilizate în relațiile I, II și III sînt trecute în coloanele 6, 7 și 8.

Tabel 2

**Concentrațiile relative ale speciilor ionice ale acidului fosforic la diferite  $pH$ -uri, calculate pe baza valorilor din jurul punctelor de echivalență a titrării redată în tabelul 2. Constantele de disociere utilizate în calcule au fost următoarele:  $K_1 = 7,25 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6, 23 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$**

$pH$	$[H_3PO_4]$ %	$[H_2PO_4^-]$ %	$[HPO_4^{2-}]$ %	$[PO_4^{3-}]$ %	$pH_1$	$pH_2$	$pH_3$
1	2	3	4	5	6	7	8
3,83	1,93	98,03	0,043	—	3,836	3,846	—
4,42	0,50	99,33	0,169	—	4,420	4,437	—
5,17	0,09	98,96	0,947	—	5,170	5,186	—
5,55	0,04	97,80	2,162	—	5,523	5,540	—
8,05	—	12,556	87,431	—	—	8,048	—
8,32	—	7,144	92,843	0,025	—	8,319	8,321
9,06	—	1,390	98,464	0,145	—	9,056	9,056
10,03	—	0,147	98,481	1,372	—	10,030	10,030
10,38	—	0,065	96,913	3,022	—	10,380	10,380

Valorile  $pH$  din coloanele 6, 7 și 8 au fost calculate cu relațiile (I), (II), (III).

$$(I) \quad pH = pK_1 + \log \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$(II) \quad pH = pK_2 + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$(III) \quad pH = pK_3 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$$



Din valorile  $pH$ -urilor cuprinse în coloanele 6,7 și 8 se observă că abaterea diferitelor  $\Delta pH$  nu depășește cu mai mult de 0,01 unități valoarea  $\Delta pH$  calculată pe baza datelor din coloana 2, adică pe baza cărora s-au calculat concentrațiile relative ale speciilor ionice. Astfel considerând, de exemplu, diferența  $\Delta pH = 4,42 - 3,83 = 0,59$  și diferențele  $\Delta pH = 4,42 - 3,836 = 0,584$ , respectiv  $\Delta pH = 4,437 - 3,846 = 0,591$ , se observă că abaterea de 0,006 respectiv 0,001 unități de la valoarea  $\Delta pH = 0,59$  este sub limita de sensibilitate cu care s-au stabilit valorile  $\Delta pH$ , deci aceste valori situate în imediata apropiere a punctului de echivalență, unde  $[H_2PO_4^-] = 99,33\%$  pot fi luate în calculul valorii volumului de echivalență fără ca eroarea survenită datorită prezenței altor specii ionice să depășească limitele de sensibilitate ale aparatului (0,01 unități de  $pH$ ), respectiv să influențeze sensibil valoarea volumului de echivalență  $V_e$ .

În cazul utilizării  $[H_2PO_4^-] = 98,96\%$  (după prima echivalență) avem  $\Delta pH = 5,55 - 5,17 = 0,38$ , iar valorile  $pH$  obținute pe baza speciilor ionice din coloanele 6 și 7 ne dau  $\Delta pH = 5,523 - 5,170 = 0,353$  și  $\Delta pH = 5,540 - 5,186 = 0,354$ . În acest caz se observă o abatere sensibilă, fapt pentru care se recomandă să se utilizeze în calcul perechi de valori  $V - pH$  de la o depărtare mai mare de punctul de echivalență.

Pe baza datelor din tabelele 2 și 3 se poate afirma că în cazul acidului fosforic și a altor acizi și baze polivalente cu constante de disociere egală sau mai mari decât cele ale acidului fosforic se pot utiliza la calculul volumului de echivalență valori  $V$  și  $pH$  de la o depărtare mai mare de 1,5% de la valoarea punctului de echivalență.

Pentru a aprecia influența poziției valorilor  $V$  și  $pH$  alese pentru calculul lui  $V_e$ , față de poziția punctului de echivalență, în tabelul 3 sînt redată valorile volumelor de echivalență calculate cu perechi  $V - pH$  luate de la distanțe diferite de  $V_e$ , precum și dispersia lor în jurul valorii medii [3].

Din datele tabelului 3 reiese o bună concordanță a valorilor  $V_e$  caracterizate printr-o dispersie mică în jurul valorilor medii.

Pentru aprecierea metodei se compară totodată valorile volumelor de echivalență calculate prin metoda propusă în lucrarea de față cu valorile obținute prin alte metode de calcul cunoscute în literatură. În acest scop volumele de echivalență ale titrării acidului fosforic ale cărei date sînt trecute în tabelul 1 au fost calculate prin metoda F. L. Hahn [4], metoda F. L. Hahn — G. Weiler [5], metoda J. M. H. Fortuin [6], metoda Y. Yan [7], metoda G. Gran [8], metoda Fl. Fenwick [9] și metoda C. Liteanu-D. C. Cörmöș [10]. Valorile volumelor de echivalență sînt redată în tabelul 4.

Din datele tabelului 4 se observă o bună concordanță a valorilor  $V_{e,1}$  și  $V_{e,2}$  calculate prin metoda propusă, cu metoda statistică [10], care este cea mai riguroasă metodă de calcul a valorii volumului de echivalență în titrarea potențiometrică, cunoscută pînă în prezent.

Metoda de calcul propusă utilizează în calcule valori  $V$  și  $pH$  din acele stadii ale titrării potențiometrice unde mărimile  $pH$  sînt suficient de stabile, iar valorile  $\Delta pH$  suficient de mari și neafectate sensibil de concentrațiile speciilor ionice neglijate în relațiile utilizate pentru calculul valorilor  $pH$  în diferitele stadii ale neutralizării.

Utilizarea în calcul a valorilor  $\Delta pH$  survenite la adaosul reactivului și nu a valorilor particulare ale  $pH$ -urilor, pentru cazul cînd tăria ională a soluției nu se modifică sensibil în decursul titrării prezintă un avantaj întrucît se elimină erorile sistematice. Eroarea cu care se determină valorile particulare ale  $pH$ -ului da-

Tabel 3

Valorile volumelor de echivalență calculate cu perechi de valori luate de la diferite distanțe de poziția punctului de echivalență, utilizând datele titrării din tabelul 1

$V_1$	$V_2$	$pH_1$	$pH_2$	$V_{e,1}$	Observații
4,50	5,00	3,15	3,70	5,215	Înainte de $V_{e,1}$ $\bar{V}_{e,1} = 5,213 \pm 0,019$ ml ( $\alpha = 0,95$ )
4,50	4,75	3,15	3,34	5,230	
4,75	5,00	3,34	3,70	5,215	
4,75	5,10	3,34	3,83	5,201	
$V_3$	$V_4$	$pH_3$	$pH_4$	$V_{e,1}$	
6,25	6,75	6,45	6,67	5,271	După $V_{e,1}$ $\bar{V}_{e,1} = 5,257 \pm 0,022$ ml ( $\alpha = 0,95$ )
6,00	6,50	6,30	6,56	5,252	
5,40	5,60	5,55	5,95	5,260	
5,30	5,50	5,17	5,76	5,228	
5,50	6,00	5,76	6,30	5,272	
$V_1$	$V_2$	$pH_1$	$pH_2$	$V_{e,2}$	
10,10	10,30	8,15	8,40	10,586	Înainte de $V_{e,2}$ $\bar{V}_{e,2} = 10,565 \pm 0,032$ ml $\alpha = 0,95$
10,20	10,40	8,26	8,62	10,569	
10,30	10,50	8,40	9,06	10,580	
10,00	10,40	8,05	8,64	10,521	
10,10	10,40	8,15	8,62	10,671	
$V_3$	$V_4$	$pH_3$	$pH_4$	$V_{e,2}$	
10,70	11,1	9,90	10,46	10,542	După $V_{e,2}$ $\bar{V}_{e,2} = 10,514 \pm 0,039$ ml ( $\alpha = 0,95$ )
10,60	10,80	9,60	10,10	10,506	
10,50	10,70	9,06	9,90	10,466	
10,70	10,90	9,90	10,26	10,541	
10,60	11,00	9,60	10,38	10,518	

Tabel 4

Nr. crt.	Metoda de calcul	$\frac{V_{e,1}}{\text{ml}}$		$\frac{V_{e,2}}{\text{ml}}$	
1	2	3	4	5	6
1.	Metoda F. I. Hahn [4]	5,17	—	10,50	—
2.	Metoda F. I. Hahn—G. Weiler [5]	5,214	—	10,510	—
3.	Metoda J. M. H. Fortuin [6]	5,22	—	10,516	—
4.	Metoda Y. Yan	5,638	—	10,512	—
5.	Metoda G. Gran [8] $i$	5,207	—	10,386	—
	$d$	5,213	—	10,690	—
5.	Metoda Fl. Fenwick [9]	5,14	—	10,478	—
6.	Metoda C. Liteanu — D. C. Cörmös [10]	5,21	—	10,574	—
7.	Metoda propusă $i$	$5,213 \pm$	0,019	$10,565 \pm$	0,032
	$d$	$5,257 \pm$	0,022	$10,514 \pm$	0,039
8.	Metoda grafică	5,23		10,52	

Observații. 1 — Reprezintă volumele de echivalență calculate cu perechi de valori dinainte de  $V_e$ .

d — Reprezintă volumele de echivalență calculate cu perechi de valori de după  $V_e$ .

Deoarece o serie de metode de calcul cunoscute în literatură [4], [5], [6], [9], necesită pentru calculul lui  $V_e$  valori  $\Delta V = V_2 - V_1$  identice în jurul echivalenței, acestea au fost luate de pe grafice pe care s-a reprezentat în prealabil, la o scară mai mare, datele tabelului 1 în jurul echivalențelor.

În coloanele 4 și 6 ale tabelului sînt redată intervalele de precizie ale volumelor de echivalență, calculate cu o probabilitate de 95% ( $\alpha = 0,95$  [11]).

torită variației tăriei ionale a soluției în decursul titrării poate fi eliminată prin realizarea unui fond salin adecvat.

Pentru calculul volumului de echivalență cu ajutorul valorilor  $V$  și  $pH$  de după a  $n$ -a treaptă de neutralizare, în cazul când nu se cunoaște cea de a  $n+1$  constantă de disociere, se folosește pentru calcul relația (13) din lucrarea [1], întrucît în acest stadiu al titrării întreaga capacitate de tamponare este consumată.

Exactitatea cu care este calculat volumul de echivalență este afectată de exactitatea valorilor  $V$  și  $pH$  utilizate în calcule. În acest scop nu se vor folosi valori din imediata apropiere a volumului de echivalență, întrucît în această zonă reacțiile nefiind cantitative, relația de bază  $nC_A V_0 = C_B V_{e,n}$  utilizată în calcule nu este valabilă. Mai mult, în imediata apropiere a echivalenței concentrația unor specii ionice este foarte mică, din care cauză reacția se petrece cu viteză mică, iar echilibrul electrod-soluție se stabilește și el încet, fapt care se concretizează în citiri eronate ale valorilor  $pH$  și implicit a valorilor  $\Delta pH$ .

Metoda de calcul generală propusă în prezenta lucrare este ușor de aplicat și este exactă în limitele exactității valorilor  $V$  și  $pH$  utilizate în calcul.

(Intrat în redacție la 16 aprilie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. D. C. Cörmöș și I. Marușciac, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **14**(1), 143, 1969.
2. H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1960, Trad. 1. rusă, pag. 51.
3. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă, Volumetria*, Ed. 4-a, Editura didactică și pedagogică, București, 1964, pag. 16.
4. F. L. Hahn, Z. Analyt. Chem., **87**, 263 (1931).
5. F. L. Hahn și G. Weiler, Z. Analyt. Chem., **69**, 417 (1926).
6. J. M. H. Fortuin, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 175 (1961).
7. Y. Yan, *Analyt. Chem.*, **37**, 1588 (1965).
8. G. Gran, *Acta. Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).
9. F. I. Fenwick, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **4**, 144 (1932)
10. C. Liteanu și D. C. Cörmöș, *Talanta*, **7**, 38 (1960).
11. W. J. Youden, *Statistical Methods for chemists*, New-York, 1955, pag. 119.

#### УДОБНЫЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ОБЪЕМА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРИ КИСЛОТНООСНОВНОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ (II)

(Резюме)

В работе установлены общие соотношения, с помощью которых можно удобно вычислять значения объемов эквивалентности из данных потенциометрических титрований на разных ступенях нейтрализации поливалентных кислот крепкими одновалентными основаниями и поливалентных оснований крепкими одновалентными кислотами.

Для вычисления объемов эквивалентности используются соотношения:

*Поливалентная кислота с крепким одновалентным основанием*

а) До эквивалентности используется соотношение (9).

б) После эквивалентности используется соотношение (16).

*Поливалентное основание с крепкой одновалентной кислотой*

а) До эквивалентности используется соотношение (23).

б) После эквивалентности используется соотношение (31).

В случае, если необходимо вычислить  $V_{e,n}$  на основе данных, полученных после эквивалентности, для последней константы диссоциации и значения  $K_{a,(n+1)}$  или  $K_{b,n+1}$  неизвестны, то будет использоваться соотношение (13) из работы [1].

## MÉTIIODE RAPIDE DE CALCUL DU VOLUME D'ÉQUIVALENCE DANS LE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE ACIDO-BASIQUE (II)

(R é s u m é)

On établit dans ce travail les relations à l'aide desquelles on peut calculer rapidement les valeurs des volumes d'équivalence incluses dans les résultats des titrages potentiométriques pour les différents degrés de neutralisation des acides polyvalents à bases fortes monovalentes et des bases polyvalentes à acides forts monovalents.

Pour le calcul des volumes d'équivalence, on emploie les relations :

*Acide polyvalent à base forte monovalente :*

- a) Avant l'équivalence, on utilise la relation (9).
- b) Après l'équivalence, on utilise la relation (16).

*Base polyvalente à acide fort monovalent :*

- a) Avant l'équivalence, on emploie la relation (23).
- b) Après l'équivalence, on emploie la relation (31).

Au cas où il est nécessaire de calculer  $V_{e,n}$  avec les données obtenues après l'équivalence, pour la dernière constante de dissociation et si on ne connaît pas la valeur  $K_{a,(n+1)}$  ou  $K_{b,(n+1)}$ , on emploiera la relation (13) du travail (I).



## COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (X)

Complexes de  $Zr^{4+}$  et  $Th^{4+}$  avec les acides gluconique et saccharique

CONST. GH. MACAROVICI, EMILIA MOTIU et EUGENIA PERȚE

Dans les notes précédentes [1,2] on a étudié les combinaisons complexes des éléments tétravalents (zirconium et thorium) avec les acides gluconique ( $HGH_4$ ) et saccharique ( $H_2ZH_4$ ) en milieu acide. Des données concernant la composition et la stabilité de ces combinaisons en milieu alcalin n'existent pas.

Nous nous sommes proposé d'étudier le comportement des mêmes complexes en milieu alcalin. En général les difficultés qui surgissent au cours de l'étude de la stabilité des complexes métalliques avec les hydroxyacides en milieu alcalin ont fait que les données expérimentales sur ce sujet sont peu nombreuses. D'autre part le choix de la méthode pour l'étude des complexes des éléments mentionnés ci-dessus est assez difficile en milieu alcalin à cause des phénomènes d'olation et d'oxolation qui ont lieu.

Ces considérations nous ont fait choisir la méthode d'extraction en partant des oxyquinolines des métaux respectifs afin d'obtenir des données concernant la composition et la différence de stabilité des combinaisons de même métal avec les deux hydroxyacides mentionnés.

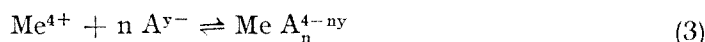
A l'aide de cette méthode on a étudié l'équilibre qui s'établit entre la solution chloroformique de l'oxyquinoline métallique et la solution aqueuse de gluconate ou saccharate complexe de  $Me^{4+}$  à  $pH \geq 10$  [3]. On peut représenter cet équilibre par l'équation (1):



d'où on peut déduire la constante de distribution :

$$K_D = \frac{[Me^{4+}][Ox^-]_{eau}^4}{[MeOx_4]_{chloroforme}} \quad (2)$$

La réaction qui a lieu dans la phase aqueuse entre les ions métalliques ( $Zr^{4+}$  respectivement  $Th^{4+}$ ) et les ions de l'acide ( $GH_4$  respectivement  $ZH_4^{2-}$ ) peut être représentée schématiquement comme suit :



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_E = \frac{[Me^{4+}][Ay^-]^n}{[Me A_n^{4-ny}]} \quad (4)$$

Si l'on fait les déterminations à un pH qui favorise la dissociation complète de l'oxyquinoline en phase aqueuse, la concentration de ses ions dans cette phase sera équivalente à la concentration des ions complexes métalliques.

$$4[\text{Me A}_n^{4-ny}] = [\text{Ox}^-] \quad (5)$$

Si l'on introduit dans l'équation (2) la valeur  $[\text{Me}^{4+}]$  de l'équation (4) et la valeur  $[\text{Ox}^-]$  de l'équation (5) on obtient en mettant sous forme logarithmique et en différentiant, l'équation :

$$\frac{\delta \log \frac{[\text{Me A}_n^{4-ny}]^5_{\text{eau}}}{[\text{Me Ox}_4]_{\text{chloroforme}}}}{\delta \log [\text{A}^{y-}]} = n \quad (6)$$

La valeur de  $n$  qui représente le rapport de combinaison des ions métalliques avec l'addent peut être calculée à partir des données expérimentales.

*La méthode de travail* est pareille à celle que nous avons indiquée dans une note précédente [4].

On a utilisé chlorure de zirconyl ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) p.a. (Loba Chemic) et azotate de thorium ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck Darmstadt). Les acides gluconique et saccharique ont été obtenu par échange cationique respectivement à partir du gluconate et du saccharate de calcium. Le titre des acides a été établi par les méthodes connues.

On a utilisé des solutions des oxyquinolines métalliques dans l'acide chlorhydrique 0,5 M, à concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  moles/l pour le zirconium et  $1 \cdot 10^{-2}$  moles/l pour le thorium. Pour réaliser le pH nécessaire ( $\text{pH} \geq 10$ ) la concentration finale de l'hydroxyde d'ammonium a été de 0,05 M. On a varié la concentration de l'acide gluconique de 0,1 à 0,01 M pour le zirconium, et de 0,07 à 0,01 M pour le thorium. En ce qui concerne l'acide saccharique la concentration a varié de 0,1 à 0,03 M pour le zirconium, et de 0,05 à 0,003 M pour le thorium.

Les oxyquinolines de zirconium et de thorium ont été synthétisés selon les données trouvées dans la littérature [5, 6].

Les tableaux no 1, 2, 3 et 4 contiennent les données expérimentales.

Tableau 1

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système  $\text{Zr}^{4+} - \text{HGHI}_4$ 

$[\text{HGHI}_4]$ mole/l	$[\text{Zr}] \cdot 10^{-4}$ $\text{CHCl}_3$	$[\text{Zr}] \cdot 10^{-4}$ $\text{H}_2\text{O}$	D	1/D	$\log \left( \frac{D_0}{D} - 1 \right)$	%E	$-\log B$	$-\log [\text{HGHI}_4]$
0,1	1,666	8,334	0,2000	5,01	0,74429	16,66	11,62	-1,00000
0,08	1,930	8,070	0,2336	4,28	0,66531	18,93	11,75	-1,09691
0,05	2,162	7,838	0,3626	3,626	0,41714	20,24	11,87	-1,30103
0,01	4,543	5,457	0,8326	1,203	-0,24185	45,44	12,98	-2,00000

Tableau 2

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système  $\text{Th}^{4+} - \text{HGHI}_4$ 

$[\text{HGHI}_4]$ mole/l	$[\text{Th}] \cdot 10^{-4}$ $\text{CHCl}_3$	$[\text{Th}] \cdot 10^{-4}$ $\text{H}_2\text{O}$	D	1/D	$\log \left( \frac{D_0}{D} - 1 \right)$	%E	$-\log B$	$-\log [\text{HGHI}_4]$
0,07	2,998	7,002	0,4184	2,390	0,32366	29,51	15,40	-1,15490
0,05	3,274	6,640	0,4868	2,054	0,22298	32,74	15,55	-1,30103
0,03	3,705	6,295	0,5886	1,699	0,08243	37,04	15,77	-1,52289
0,01	4,567	5,433	0,8405	1,190	-0,26201	45,66	16,25	-2,00000



Tableau 3

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système  $Zr^{4+} - H_2ZH_4$ 

$[H_2ZH_4]$ mole/l	$[Zr] \cdot 10^{-4}$ CHCl <sub>3</sub>	$[Zr] \cdot 10^{-4}$ H <sub>2</sub> O	D	1/D	$\log \left( \frac{D_0}{D} - 1 \right)$	%E	-log B	-log $[H_2ZH_4]$
0,1	1,089	8,991	0,1122	8,915	0,68842	10,01	11,24	-1,00000
0,08	1,162	8,838	0,1315	7,606	0,60423	11,62	11,34	-1,09691
0,05	1,535	8,465	0,1813	5,516	0,42160	15,35	11,55	-1,30103
0,03	1,754	8,246	0,2127	4,601	0,33165	17,54	11,67	-1,52289
0,01	3,508	6,492	0,5403	1,850	-0,65170	35,09	12,49	-2,00000

Tableau 4

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système  $Th^{4+} - H_2ZH_4$ 

$[H_2ZH_4]$ mole/l	$[Th] \cdot 10^{-4}$ CHCl <sub>3</sub>	$[Th] \cdot 10^{-4}$ H <sub>2</sub> O	D	1/D	$\log \left( \frac{D_0}{D} - 1 \right)$	%E	-log B	-log $[H_2ZH_4]$
0,05	1,654	8,346	0,198	5,046	0,60703	16,5	14,69	-1,30103
0,03	1,982	8,018	0,245	4,045	0,48539	19,6	14,88	-1,52289
0,01	2,929	7,071	0,412	2,414	0,15045	29,1	15,38	-2,00000
0,005	3,877	6,123	0,633	1,579	-0,22732	38,7	15,87	-2,30103
0,003	4,308	5,692	0,756	1,321	-0,49349	43,0	16,11	-2,52289

Le rapport de combinaison calculé d'après ces données est toujours 1:1, c'est-à-dire  $1Zr:1HGH_4$ , respectivement  $1Zr:1H_2ZH_4$  et de même pour le thorium.

Si on représente  $-\log B$  en fonction de  $-\log [HA]$  (fig. 1.) où

$$B = \frac{[Me (A_n)^{4-n}]_{\text{eau}}}{[Me Ox_4]_{\text{chloroforme}}} \quad (7)$$

la tangente de l'angle d'inclinaison de la courbe obtenue nous donne le rapport de combinaison 1:1, le même pour les quatre systèmes envisagés.

On arrive à la même conclusion en examinant la tangente de l'angle d'inclinaison des courbes de coefficients de distribution  $D$  en fonction de la concentration de l'acide  $[HA]$  (fig. no. 2.)

Les coefficients de distribution ont été calculés à partir des données expérimentales, selon la relation :

$$D = \frac{\text{en phase chloroformique}}{\text{CMe}} \quad (8)$$

en phase aqueuse

On constate que les coefficients de distribution ont des valeurs assez rapprochées pour tous les complexes. Cependant, aux concentrations des hydroxyacides qui dépassent 0,02 M, les valeurs de ces coefficients pour les complexes de zirconium sont un peu plus petites que celles de thorium. Cela nous permet de conclure que les complexes de zirconium sont plus stables que ceux de thorium. Dans des solutions plus diluées des hydroxyacides, on constate une inversion. Les valeurs des coefficients de distribution sont plus petites pour les complexes de zirconium (notamment dans le cas de l'acide saccharique). C'est-à-dire que dans ces conditions ceux-ci sont moins stables que ceux de thorium.

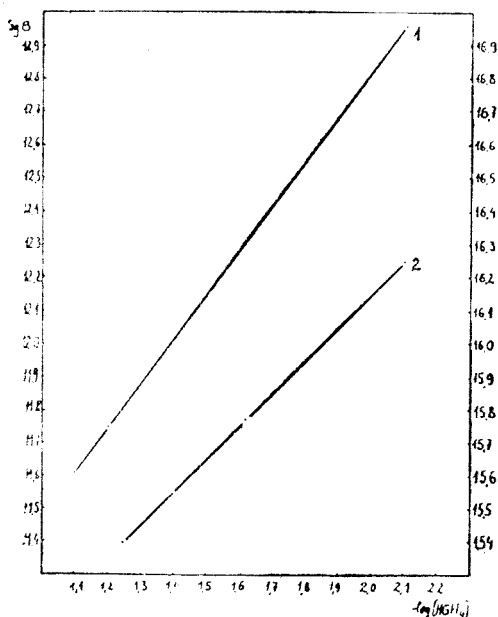


Fig. 1 a. Variation de  $-\log B$  en fonction de  $-\log$  de la concentration de l'hydroxyacide  
 1. Zirconium avec acide gluconique  
 2. Thorium avec acide gluconique.

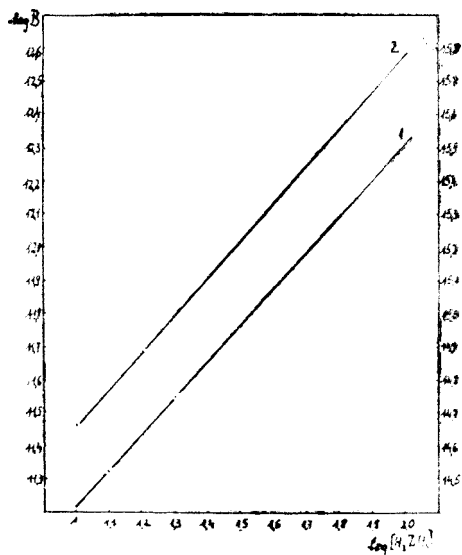


Fig. 1 b. Variation de  $-\log B$  en fonction de  $-\log$  de la concentration de l'hydroxyacide.  
 1. Zirconium avec acide saccharique.  
 2. Thorium avec acide saccharique.

La représentation graphique de  $1/D$  en fonction de  $[HA]$ , étant linéaire pour  $n = 1$ , est une preuve de plus à l'appui de nos conclusions (fig. 3).

Si on représente  $\log \left( \frac{D_0}{D} - 1 \right)$  (où  $D_0$  est le coefficient de distribution en l'absence de liant) par rapport à la concentration des hydroxyacides on déduit la même valeur pour  $n$  (fig. 4).

On a essayé d'établir la stabilité relative de chaque métal à l'égard des hydroxyacides.

Nous avons utilisé selon Piatnitski [7] la valeur du degré de liaison,  $\alpha$ , c'est-à-dire le rapport des concentrations des ions métalliques liés et des ions métalliques libres dans les conditions données de pH et de concentration de l'hydroxyacide :

$$\alpha_{HA} = \frac{[\text{complexe}]}{[Me^{IV}]} \quad (9)$$

Si l'on introduit dans cette équation la valeur de la concentration du métal étant donnée la relation (2) nous aurons :

$$\alpha_{HA} = \frac{[\text{complexe}]_{\text{liant}} [Ox^-]^4}{K_D [MeOx_4]_{\text{chloroforme}}} \quad (10)$$

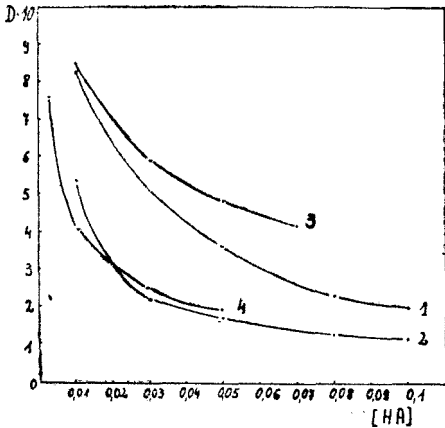


Fig. 2. Variation des coefficients de distribution avec la concentration de l'hydroxyacide  
 1. Zirconium avec acide gluconique.  
 2. Zirconium avec acide saccharique.  
 3. Thorium avec acide gluconique.  
 4. Thorium avec acide saccharique.

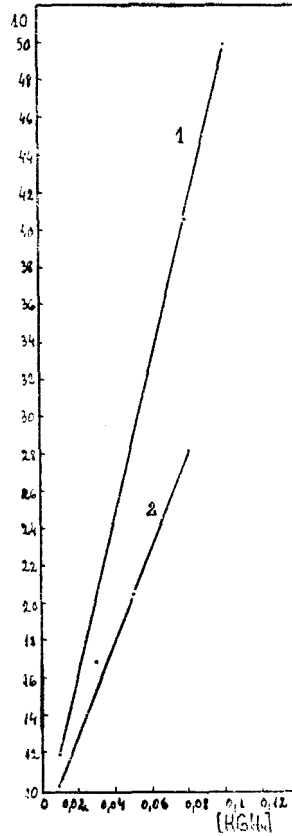


Fig. 3 a. Variation de 1/D en fonction de la concentration de l'hydroxyacide.  
 1. Zirconium avec acide gluconique.  
 2. Thorium avec acide gluconique.

Le rapport des degrés de liaison des complexes avec les deux hydroxyacides est :

$$\frac{\alpha_{H_2ZH_4}}{\alpha_{HGHA}} = \frac{\text{complexe}_{H_2ZH_4} [Ox^-]^4 [MeOx_4]_{HGHA} \text{chloroforme}}{\text{complexe}_{HGHA} [Ox^-]^4 [MeOx_4]_{H_2ZH_4} \text{chloroforme}} \quad (11)$$

Si l'on sait qu'aux valeurs élevées du pH l'oxyquinoline est complètement dissociée en phase aqueuse et que la concentration de l'anion oxyquinolinique selon l'équation (5) est équivalente à la concentration de métal lié au complexe, il résulte :

$$\frac{\alpha_{H_2ZH_4}}{\alpha_{HGHA}} = \frac{[\text{complexe}]_{H_2ZH_4}^5 [MeOx_4]_{HGHA} \text{chloroforme}}{[\text{complexe}]_{HGHA}^5 [MeOx_4]_{H_2ZH_4} \text{chloroforme}} \quad (12)$$

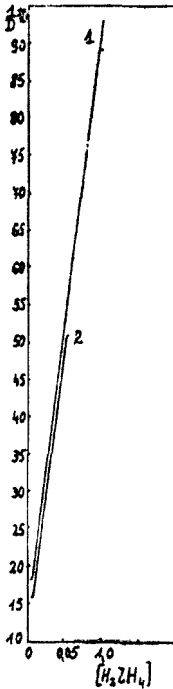


Fig. 3 b. Variation de  $I/D$  en fonction de la concentration de l'hydroxyacide.  
1. Zirconium avec acide saccharique.  
2. Thorium avec acide saccharique.

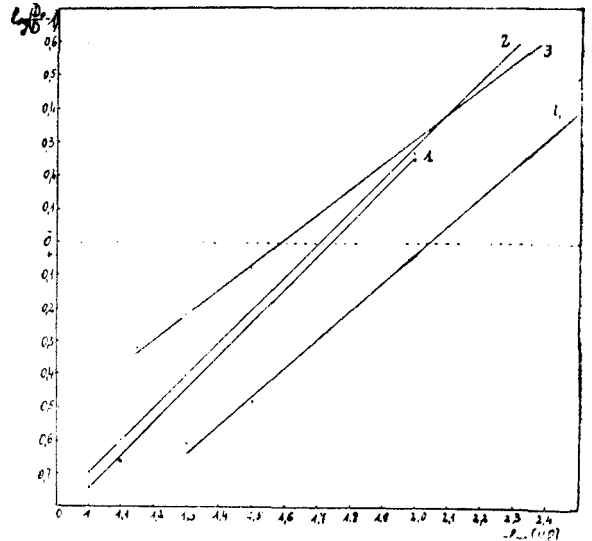


Fig. 4. Variation de  $\log (D_0/D - 1/en)$  fonction du  $\log$  de la concentration de l'hydroxyacide.  
1. Zirconium avec acide gluconique.  
2. Zirconium avec acide saccharique.  
3. Thorium avec acide gluconique.  
4. Thorium avec acide saccharique.

Les calculs ont montré qu'aussi bien pour le zirconium que pour le thorium les complexes sacchariques ont une stabilité accrue par comparaison aux complexes gluconiques (tab. 5, 6). Les résultats que nous avons obtenus sont en concordance

Tableau 5

Stabilité relative des complexes de zirconium avec l'acide saccharique et gluconique

$H_2ZH_4$ et $HGH_4$ mole/l.	$Zr \cdot 10^{-4} CHCl_3$ avec $H_2ZH_4$	$Zr \cdot 10^{-4} CHCl_3$ avec $HGH_4$	$Zr \cdot 10^{-4} H_2O$ avec $H_2ZH_4$	$Zr \cdot 10^{-4} H_2O$ avec $HGH_4$	$\alpha H_2ZH_4 / \alpha HGH_4$ Zr
0,1	1,089	1,666	8,991	8,334	2,415
0,08	1,162	1,930	8,838	8,070	2,556
0,05	1,535	2,162	8,465	7,838	2,070
0,01	1,754	4,543	8,246	5,457	3,086
					2,525

Tableau 6

## Stabilité relative des complexes de thorium avec l'acide saccharique et gluconique

$H_2ZH_4$ et $HGH_4$ mole/lit	$Th \cdot 10^{-4} CHCl_3$ avec $H_2ZH_4$	$Th \cdot 10^{-4} CHCl_3$ avec $HGH_4$	$Th \cdot 10^{-4} H_2O$ avec $H_2ZH_4$	$Th \cdot 10^{-4} H_2O$ avec $HGH_4$	$\alpha H_2ZH_4 / \alpha HGH_4$ Th
0,05	1,654	3,274	8,346	6,640	7,224
0,03	1,982	3,705	8,018	6,295	7,983
0,01	2,929	4,567	7,071	5,433	5,010
					6,739

avec ceux indiqués dans la note antérieure [8] pour les éléments trivalents, aussi que pour d'autres métaux bi- et trivalents [1,9].

(Manuscrit reçu le 15 mai 1969)

## BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici, H. Roth et L. Czeplédi, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P. România — Fil. Cluj, **12**, 245 (1961); **14**, 69 (1963).
2. C. Gh. Macarovici et L. Czeplédi, Rev. Roumaine Chim., **9**, 397 (1964).
3. I. V. Piatnițki, Ukrain. Khim. Zhur, **23**, 593 (1957).
4. C. Gh. Macarovici, E. Perțe et E. Moțiu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 975 (1967).
5. P. Süe et G. Wettruff, Bull. Soc. chim. France, **5**, 1002 (1935).
6. F. Hecht et W. Ehrmann, Z. analyt. Chem., **100**, 98 (1935).
7. I. V. Piatnițki, Zhur. neorg. Khim., **1**, 2368 (1956).
8. C. Gh. Macarovici et E. Perțe (sous presse).
9. A. Fialkov et N. Periskina, Zhur. neorg. Khim., **4**, 749 (1957).

## COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI (X)

Complecși de zirconiu și toriu cu acizii gluconic și zaharic

(Rezumat)

S-a studiat formarea complecșilor de Zr(IV) și Th(IV) cu acizii gluconic și zaharic prin metoda extracției în mediu alcalin. S-a stabilit că raportul de combinare este 1 Me:1 acid, în toate patru cazurile. Din determinările experimentale și calculele efectuate se constată că, complecșii de zirconiu și toriu cu acid zaharic sînt mai stabili decît cei cu acid gluconic, așa cum s-a dedus și pentru alte elemente bivalente și trivalente.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (X)

Комплексы циркония и тория с глюконовой и сахарной кислотами

(Резюме)

Авторы изучали образование комплексов Zr(IV) и Th(IV) с глюконовой и сахарной кислотами методом экстракции в щелочной среде. Они установили, что соотношение соединения есть 1Me:1 кислота, во всех четырех случаях. Экспериментальные определения и проведенные вычисления показывают, что комплексы циркония и тория с сахарной кислотой более устойчивы, чем комплексы с глюконовой кислотой, так, как это было установлено и для двухвалентных и трехвалентных элементов.



## COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (XI)

Étude potentiométrique et conductométrique du système  $\text{In}^{3+}$  — acide gluconique et gluconate de potassium

EUGENIA PERŢE et CONST. GH. MACAROVICI

Dans les travaux précédents [1,2] on a étudié la formation des complexes d'indium et de gallium avec l'acide gluconique et saccharique, par la méthode de l'extraction et de l'équilibre hétérogène à  $\text{pH} > 10$ .

Le présent travail contient quelques résultats obtenus par l'étude de l'interaction de l'ion d'indium avec l'acide gluconique [ $\text{HG}\text{H}_4$ ] ou son sel de potassium, à l'aide du titrage potentiométrique et conductométrique. On s'est attaché à élucider le phénomène de la formation du complexe, le rapport de combinaison en fonction du  $\text{pH}$  de la solution, les constantes de formation, etc.

### A. Titration potentiométrique

*Partie expérimentale.* Vu qu'en titrant directement avec hydroxyde de potassium à l'équivalence le  $\text{pH}$  s'établit très lentement, exigeant même 2 à 3 heures, on a procédé dans tous les cas au titrage indirect par l'acide chlorhydrique d'un excès connu d'hydroxyde de potassium additionné préalablement. De la sorte, le  $\text{pH}$  s'établit en quelques minutes et les résultats sont reproductibles. La même observation a été faite par Pecsok et Sander [3], pour le cas du gluconate complexe de fer.

On s'est servi d'un potentiomètre L P 5 à électrode de verre et de calomel saturé.

Le mode de préparation de l'acide gluconique a été indiqué dans un travail précédent [1].

Le volume total des solutions mélangées a été maintenu à 40 ml dans tous les titrages. La puissance ionique a été établie entre 0,0275 et 0,0175. La concentration des solutions de l'acide gluconique et de l'azotate d'indium était de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M et les solutions d'hydroxyde de potassium et d'acide chlorhydrique étaient 0,1 M.

On a effectué deux modes de titrage, à savoir :

1. Solutions aqueuses de nitrate d'indium et d'acide gluconique à différents rapports (1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3), plus un excès connu d'hydroxyde de potassium, titrées par l'acide chlorhydrique (fig. 1).

2. Solutions aqueuses de nitrate d'indium et de gluconate de potassium à différents rapports (1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3), titrées par l'acide chlorhydrique (fig. 2).

Dans les figures (no. 1 et 2) sont représentés en abscisse le nombre des équivalents de base additionnés pour 1 g d'ion métallique et en ordonnée la valeur du  $\text{pH}$ . A des fins comparatives, on a tracé sur la même figure les courbes de titrage de l'acide gluconique seul (fig. 1 1) et du nitrate d'indium (fig. 1 2).

*Résultats et conclusions.* Au titrage indirect de l'acide gluconique il se consomme un équivalent de base correspondant à la fonction carboxylique.

Au titrage du nitrate d'indium il se consomme trois équivalents de base.

Dans le dernier cas, à l'addition de 2,5 équivalents de base, il apparaît une opalescence et il se forme au fur et à mesure un précipité d'hydroxyde d'indium, qui persiste jusqu'à la fin du titrage.



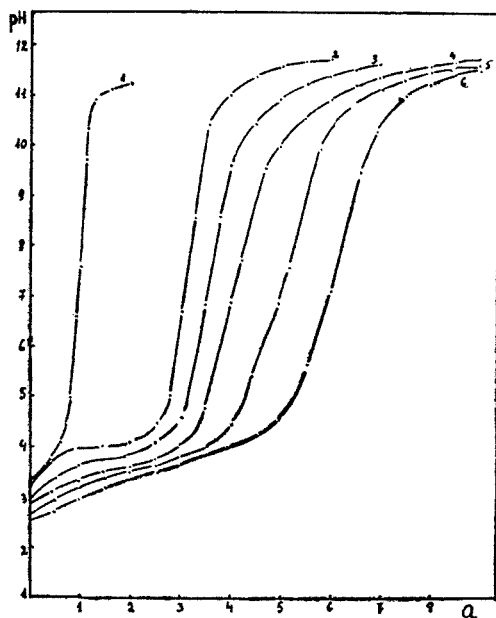


Fig. 1. Courbe du titrage potentiométrique du système In(III)-acide gluconique. 1. acide gluconique; 2. nitrate d'indium; 3-6. In(III) - acide gluconique 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3.

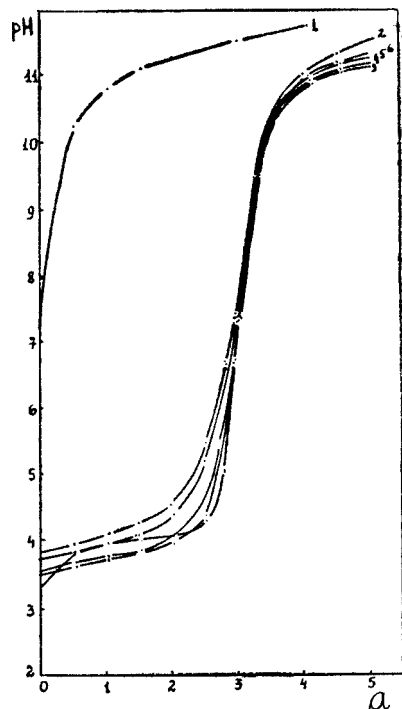


Fig. 2. Courbe du titrage potentiométrique du système In(III)-gluconate de potassium. 1. gluconate de potassium; 2. nitrate d'indium; 3-6. In(III)-gluconate de potassium 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3-

Les courbes de titrage des mélanges de nitrate d'indium et d'acide gluconique aux rapports molaires de 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 3 sont placées au-dessous des courbes de titrage des composants seuls, ce qui prouve qu'il y a une interaction entre l'ion d'indium et l'acide gluconique. En réalité, l'ion d'indium réagit avec l'anion gluconique déjà en milieu acide ( $\text{pH} \approx 4$ ) avec séparation en fonction du rapport de mélange, de trois, quatre ou cinq ions d'hydrogène.

Au titrage du mélange de nitrate d'indium et d'acide gluconique en rapport équimolaire (1 : 1), on constate une consommation de quatre équivalents de base correspondant à la somme des équivalents nécessaires au titrage des composants pris séparément (fig. 1 4).

Lorsqu'on titre les mélanges au rapport molaire de 1 : 2 et 1 : 3, la consommation de base est égale à celle du rapport précédent, plus la quantité correspondante à l'acide gluconique en excès (fig. 1 5, 1 6).

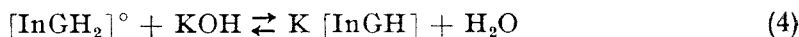
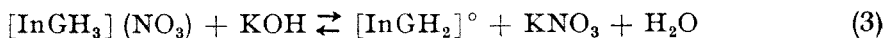
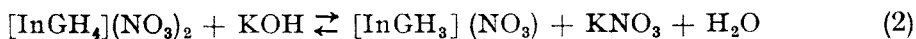
Au titrage du mélange de 1 : 0,5, la consommation de base correspond à 3,5 équivalents (fig. 1 3).

Quand on utilise dans le mélange le gluconate de potassium, pour le rapport de 1 : 1, le nombre des équivalents de base consommés est égal à trois, ce qui confirme la supposition que, en milieu alcalin, le métal est lié aux fonctions hydroxyliques (fig. 2 3). Dans le cas des mélanges au rapport molaire entre composants de 1 : 2 et

1:3, la consommation de base est aussi égale à trois. Il se forme donc un seul complexe au rapport molaire de 1:1 et le métal est lié aux fonctions oligues (fig. 2 4, 2 5).

Ainsi qu'on peut l'observer sur les figures 1 et 2, les courbes de titrage présentent une région tampon relativement étendue et un seul point d'inflexion autour du pH 7, qui correspond à l'hydrogène carboxylique et à trois ions d'hydrogène provenant de la réaction. De l'allure des courbes on peut déduire avec certitude si les trois protons proviennent tous des groupes oligues de l'acide gluconique ou s'ils proviennent en partie aussi de l'hydrolyse. Nous supposons que les deux phénomènes ont lieu simultanément dans la solution. En ce sens, nous mentionnons qu'après la consommation de 3, 5, 4 ou 4,5 équivalents de base, au titrage des mélanges au rapport de 1:1, 1:2 et 1:3, il apparaît une opalescence qui ne disparaît plus, ce qui signifie que la séquestration de l'ion d'indium n'est pas complète.

En guise de conclusion, on peut déduire qu'à ces titrages il se forme un seul complexe au rapport de 1:1 de la façon suivante :



*Calcul des constantes d'équilibre.* A l'aide des données obtenues, on a essayé de calculer les constantes d'équilibre de toutes les combinaisons formées, en interprétant la courbe de titrage du mélange de 1:1 (fig. 1 4).

Comme point de départ pour le calcul des constantes d'équilibre, on considère que, dès le début, la solution contient toutes les formes de combinaisons complexes, conformément aux équations 1, 2, 3 et 4, c'est-à-dire  $\text{InGH}_4^+$ ,  $\text{InGH}_3^+$ ,  $\text{InGH}_2^\circ$  et  $\text{InGH}^-$ , des ions d'indium non liés dans le complexe et des ions hydrolysés ( $\text{InOH}^{2+}$ ,  $\text{In}(\text{OH})_2^+$ ).

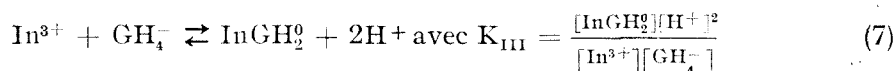
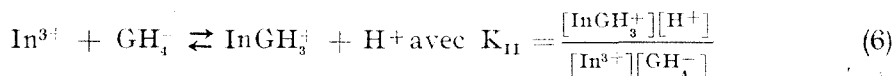
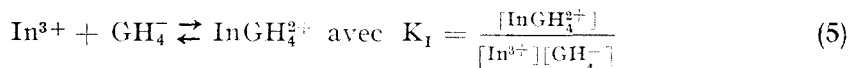
La méthode de calcul est similaire à celle de Pecsok et Sander [3], Kostromina [4] et S. Zviaghintsev [5], à quelques modifications près. Pecsok et Sander, travaillant avec du gluconate complexe de fer, négligent les cations complexes qui se forment et ne considèrent que le complexe neutre et l'anion complexe.

Kostromina et Zviaghintsev n'admettent qu'un seul complexe avec une certaine charge entre deux limites, de pH, sans tenir compte des autres formes de la combinaison en équilibre. Ils négligent aussi complètement l'hydrolyse des éléments hydrolysables, et l'intervalle pour lequel ils calculent les constantes d'équilibre est extrêmement réduit.

Nous avons considéré qu'on ne peut pas négliger certaines formes de combinaisons complexes, qui se trouvent en équilibre, pas plus que l'hydrolyse, qui exerce une influence des plus importantes sur le phénomène de formation du complexe. Nous avons cherché aussi à obtenir des données sur ces constantes jusqu'à proximité du point d'équivalence et non seulement dans des zones où prédomine une des combinaisons complexes.

On n'ignore pas qu'au titrage d'un tel système, on commence par titrer la fonction acide de l'hydroxyacide, puis les hydrogènes des fonctions oligues mis en liberté par la réaction. Dans le cas de notre système, jusqu'à pH = 3,3 on titre la fonction carboxylique.

Les constantes de formation correspondant aux réactions 1, 2, 3 et 4 peuvent être représentées par les relations :



La concentration totale de l'indium,  $C_{\text{In}}$ , dans le système est égale à :

$$C_{\text{In}} = [\text{In}^{3+}] + [\text{InOH}^{2+}] + [\text{In}(\text{OH})_2^+] + [\text{InGH}_4^{2+}] + [\text{InGH}_3^+] + [\text{InGH}_2^0] + [\text{InGH}^-] \quad (9)$$

La concentration totale de complexant,  $C_c$ , est égale à

$$C_c = [\text{HGH}_4] + [\text{GH}_4^-] + [\text{InGH}_4^{2+}] + [\text{InGH}_3^+] + [\text{InGH}_2^0] + [\text{InGH}^-] \quad (10)$$

La condition d'électro-neutralité du système est :

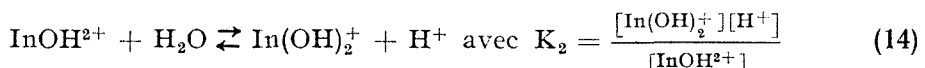
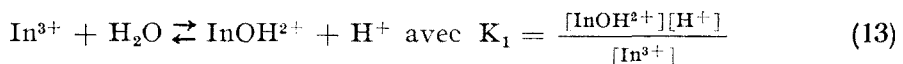
$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] + 3[\text{In}^{3+}] + 2[\text{InOH}^{2+}] + [\text{In}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{InGH}_4^{2+}] + [\text{InGH}_3^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{GH}_4^-] + [\text{InGH}^-] \quad (11)$$

Ces trois dernières équations (9, 10, 11) représentent la base pour le calcul des constantes  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  et  $K_{IV}$ .

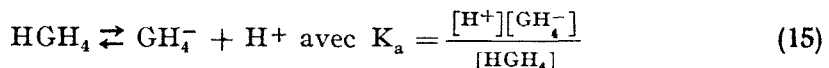
En exprimant la concentration des ions d'indium,  $[\text{In}^{3+}]$ , de l'équation (9) et en substituant dans l'équation (11), après les simplifications nécessaires, on obtient :

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] - [\text{InOH}^{2+}] - 2[\text{In}(\text{OH})_2^+] - [\text{InGH}_4^{2+}] - 2[\text{InGH}_3^+] - 3[\text{InGH}_2^0] - 4[\text{InGH}^-] = [\text{GH}_4^-] + [\text{OH}^-] \quad (12)$$

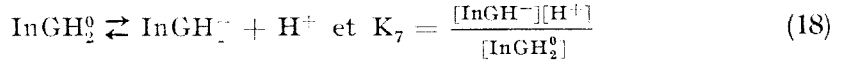
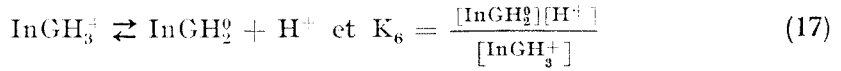
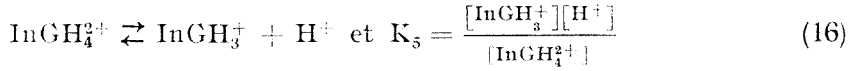
On sait qu'en solution l'ion d'indium hydrolyse, en passant par deux étapes :



L'acide gluconique est aussi dissocié :



Par conséquent, entre les combinaisons complexes qui se trouvent dans la solution, il y a les équilibres suivants :



Des équations (16), (17) et (18) on obtient :

$$[\text{InGH}_3^+] = \frac{K_5}{[\text{H}^+]} [\text{InGH}_4^{2+}] \quad (19)$$

$$[\text{InGH}_2^0] = \frac{K_6}{[\text{H}^+]} [\text{InGH}_3^+] = \frac{K_5 K_6}{[\text{H}^+]^2} [\text{InGH}_4^{2+}] \quad (20)$$

$$[\text{InGH}^-] = \frac{K_7}{[\text{H}^+]} [\text{InGH}_2^0] = \frac{K_5 K_6 K_7}{[\text{H}^+]^3} [\text{InGH}_4^{2+}] \quad (21)$$

En substituant (19), (20), (21) dans l'équation (10), on obtient après des simplifications :

$$[\text{GH}_4^-] = \frac{C_c - \beta [\text{InGH}_4^{2+}]}{\alpha} \quad (22)$$

où :

$$\beta = 1 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + \frac{K_5 K_6}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_5 K_6 K_7}{[\text{H}^+]^3} \text{ et } \alpha = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

De la relation (9), on obtient :

$$[\text{InOH}^{2+}] = C_{\text{In}} - [\text{In}^{3+}] - [\text{In}(\text{OH})_2^+] - [\text{InGH}_4^{2+}] - [\text{InGH}_3^+] - [\text{InGH}_2^0] - [\text{InGH}^-] \quad (23)$$

$$[\text{In}(\text{OH})_2^+] = C_{\text{In}} - [\text{In}^{3+}] - [\text{InOH}^{2+}] - [\text{InGH}_4^{2+}] - [\text{InGH}_3^+] - [\text{InGH}_2^0] - [\text{InGH}^-] \quad (24)$$

De l'équation (13) on obtient :

$$[\text{In}^{3+}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} [\text{InOH}^{2+}] \quad (25)$$

En substituant dans l'équation (25) les valeurs de l'équation (23), il en résulte finalement :

$$[\text{In}^{3+}] = \varepsilon C_{\text{In}} - \varepsilon \beta [\text{InGH}_4^{2+}] \quad (26)$$

où :

$$\varepsilon = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2}$$

Si l'on remplace toutes les valeurs dans l'équation (12) et que l'on note  $K^+ = C.a$ , où  $a$  représente les équivalents de base consommés, et considérant que, dans notre cas,  $C_{In} = C_c = C$ , on obtient :

$$C(a - 1/\alpha) + [H^+] - \omega \varepsilon C = [InGH_4^{2+}] (\gamma - \omega \varepsilon \beta - \beta/\alpha) \quad (27)$$

où  $\omega = \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K_1K_2}{[H^+]^2}$  et

$$\gamma = 1 + \frac{2K_5}{[H^+]} + \frac{3K_5K_6}{[H^+]^2} + \frac{4K_5K_6K_7}{[H^+]^3}$$

L'équation (27) est valable seulement jusqu'à 1 ou 1,5 équivalents de base consommés, où le complexe  $InGH_4^+$  a le domaine d'existence le plus favorable et où sa concentration atteint la maximum.

Entre 1 et 2 équivalents de base consommés, les équations de calcul obtenues d'après le même procédé sont :

$$C(a - 1/\alpha) + [H^+] - \omega \varepsilon C = [InGH_3^+] (\gamma' - \omega \varepsilon \beta' - \beta'/\alpha) \quad (28)$$

$$[In^{3+}] = \varepsilon C - \varepsilon \beta' [InGH_3^+] \quad (29)$$

$$[GH_4^-] = \frac{C - \beta' [InGH_3^+]}{\alpha} \quad (30)$$

où

$$\beta' = 1 + \frac{[H^+]}{K_5} + \frac{K_6}{[H^+]} + \frac{K_6K_7}{[H^+]^2}$$

$$\gamma' = 2 + \frac{[H^+]}{K_5} + \frac{3K_6}{[H^+]} + \frac{4K_6K_7}{[H^+]^2}$$

Entre 2 et 3 équivalents de base, les formules pour le calcul des constantes de formation sont semblables, mais les valeurs de  $\beta''$  et  $\gamma''$  sont égales à :

$$\beta'' = 1 + \frac{K_7}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_5K_6}$$

$$\gamma'' = 3 + \frac{4K_7}{[H^+]} + \frac{2[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_5K_6}$$

Entre 3 et 4 équivalents, les formules contiennent  $\beta'''$  et  $\gamma'''$  égales à :

$$\beta''' = 1 + \frac{[H^+]}{K_7} + \frac{[H^+]^2}{K_6K_7} + \frac{[H^+]^3}{K_5K_6K_7}$$

$$\gamma''' = 4 + \frac{3[H^+]}{K_7} + \frac{2[H^+]^2}{K_6K_7} + \frac{[H^+]^3}{K_5K_6K_7}$$

Par conséquent, afin de pouvoir calculer les constantes d'équilibre  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  et  $K_{IV}$  il faut connaître  $K_5$ ,  $K_6$  et  $K_7$ , qui ont été déterminées par la méthode suivante.

Afin de trouver  $K_7$  nous avons négligé les cations complexes, considérant que, dans le domaine maximum d'existence de notre complexe neutre et de l'anion complexe, les cations complexes se trouvent en petite quantité et n'exercent qu'une influence réduite sur l'équilibre des premiers.

Les équations 9, 11' et 21 deviennent :

$$\varepsilon' [\text{In}^{3+}] + [\text{InGH}_2^0] + [\text{InGH}^-] - C = 0 \tag{31}$$

$$\omega [\text{In}^{3+}] + (3-1/\alpha) [\text{InGH}_2^0] + (4-1/\alpha) [\text{InGH}^-] + C/\alpha - b = 0 \tag{32}$$

$$K_7 [\text{InGH}_2^0] - [\text{H}^+][\text{InGH}^-] = 0 \tag{33}$$

où

$$\varepsilon' = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} = 1/\varepsilon$$

$$b = C.a + [\text{H}^+]$$

En résolvant ces équations, on aboutit à :

$$\frac{1}{K_7} - (3\varepsilon' [\text{H}^+] - \varepsilon'[\text{H}^+]/\alpha - \omega [\text{H}^+] - \frac{1}{[\text{InGH}^-]} (\varepsilon'b - \varepsilon'C/\alpha - \omega C) + (4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) = 0 \tag{34}$$

De là, en procédant selon la méthode de Schwartzbach [6] on obtient finalement :

$$\frac{1}{K_7} = \frac{1}{[\text{InGH}^-]} \frac{B'}{A} - B \tag{36} \text{ où } A = \frac{4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{\varepsilon'b - \varepsilon'C/\alpha - \omega C} \text{ et}$$

$$B = \frac{4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{3\varepsilon'[\text{H}^+] - \varepsilon'[\text{H}^+]/\alpha - \omega[\text{H}^+]}$$

$1/K_7$  est fonction de  $1/[\text{InGH}^-]$  et on l'obtient en représentant graphiquement les valeurs de B en ordonnée et celles de A en abscisse. On procède de la sorte pour différentes valeurs de a et on obtient une série de lignes qui s'intersectent en un point ou dans une région étroite. Les valeurs en ordonnée représentent  $1/K_7$  et celles en abscisse  $1/[\text{InGH}^-]$ .

Dans notre cas, pour calculer  $K_7$ , on a utilisé des valeurs de a comprises entre 1 et 3,5 et on a trouvé  $K_7 = 4,17 \cdot 10^{-4}$  (fig. 3).

Pour déterminer  $K_6$  on a considéré aussi le cation complexe  $\text{InGH}^+$  et on a négligé seulement  $\text{InGH}^{2+}$ . L'équation finale est :

$$\frac{1}{K_6} = \frac{1}{[\text{InGH}_2^0]} \cdot \frac{B'}{A'} - B' \tag{37} \text{ où :}$$

$$A' = \frac{K_7/[\text{H}^+](4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) + (3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega)}{\varepsilon'b - \varepsilon'C/\alpha - \omega C}$$

$$B' = \frac{K_7/[\text{H}^+](4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) + (3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega)}{2\varepsilon'[\text{H}^+] - \varepsilon'[\text{H}^+]/\alpha - \omega[\text{H}^+]}$$

On a travaillé sur des valeurs de a comprises entre 1,3 et 2,3 et l'on a obtenu  $K_6 = 3,13 \cdot 10^{-4}$ .

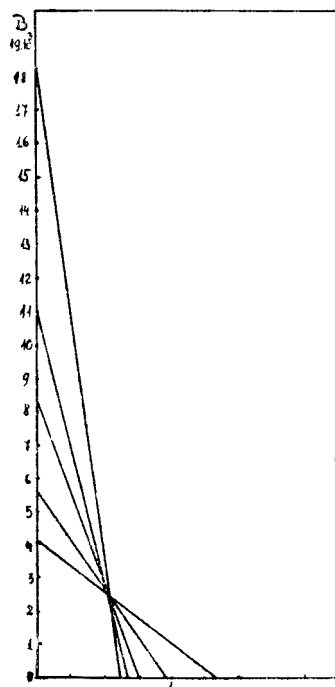


Fig. 3. Détermination graphique du  $K_7$ .

Pour déterminer  $K_5$ , on a tenu compte de toutes les combinaisons complexes, le procédé de calcul étant le même. On a obtenu :

$$\frac{1}{K_5} = \frac{1}{[\text{InGH}_3^+]} \cdot \frac{B''}{A''} = B'' \quad (35) \text{ où}$$

$$A'' = \frac{(2\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) + K_6/[\text{H}^+] + (3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) + K_6K_7/[\text{H}^+]^2(4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega)}{\varepsilon'b - \varepsilon'c/\alpha - \omega c}$$

$$B'' = \frac{(2\varepsilon - \varepsilon'/\alpha - \omega) + K_6[\text{H}^+](3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) + K_6K_7/[\text{H}^+]^2(4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega)}{\varepsilon'[\text{H}^+] - \varepsilon'[\text{H}^+]/\alpha - \omega[\text{H}^+]}$$

La valeur trouvée pour  $K_5 = 2,78 \cdot 10^{-4}$  pour des valeurs de  $a$  de 0,5 à 1. Dans le cas de  $K_6$  et  $K_5$  les courbes sont semblables à celles de la fig. 3. Des valeurs de concentration molaire de  $[\text{InGH}_4^{2+}]$ ,  $[\text{InGH}_3^+]$ ,  $[\text{InGH}_2^0]$ ,  $[\text{InGH}^-]$ ,  $[\text{In}^{3+}]$  et  $[\text{GH}_4^-]$  on a obtenu  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  et  $K_{IV}$ . Les données respectives sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1

**Valeur procentuelle de l'indium complexé, libre, hydrolysé et constantes de formation des complexes**

a	pH	$\text{InGH}_4^{2+}$ o/o (I)	$\text{InGH}_3^+$ o/o (II)	$\text{InGH}_2^0$ o/o (III)	$\text{InGH}^-$ o/o (IV)	$\text{In}^{3+}$ o/o	$\text{InOH}^{2+}$ o/o	$\text{In}(\text{OH})_2^+$ o/o	% total	$K_I$ $10^2$	$K_{II}$ $10^{-1}$	$K_{III}$ $10^{-5}$	$K_{IV}$ $10^{-8}$
0,3	3,09	16,55	5,65	2,17	1,11	70,80	3,24	0,50	100,02	4,963	1,378	4,308	1,795
0,5	3,15	19,98	8,03	3,54	2,09	62,17	3,27	0,58	99,66	7,118	1,977	6,179	2,575
0,8	3,24	22,81	11,03	5,99	4,34	51,52	3,34	0,73	99,76	9,791	2,720	8,697	3,541
1,0	3,30	22,42	12,43	7,75	6,44	47,52	3,52	0,88	100,96	10,19	2,831	8,847	3,686
1,3	3,42	17,01	12,44	10,24	11,21	43,40	4,25	1,40	99,95	7,614	2,115	6,609	2,951
1,5	3,47	15,80	12,95	11,93	14,67	38,80	4,26	1,58	99,99	7,725	2,145	6,704	2,793
1,8	3,54	13,59	13,12	14,22	20,58	32,52	4,20	1,84	100,07	8,886	2,468	6,401	3,214
2,0	3,59	11,78	12,73	15,48	25,09	28,72	4,16	1,99	99,95	9,088	2,525	7,890	3,286
2,3	3,68	8,28	11,00	16,46	32,80	24,48	4,36	2,63	100,00	7,575	2,104	6,575	2,176
2,5	3,75	6,00	9,37	16,44	38,49	21,89	4,57	3,24	100,00	6,088	1,691	5,285	2,202
									$K_{milleux}$	8,222	2,275	7,020	2,957
3,00	4,05	1,03	3,27	11,46	53,53	15,30	6,34	9,04	99,97				
3,25	4,42	0,08	0,61	4,99	54,66	7,59	7,43	24,65	100,00				
3,50	4,80	0,007	0,11	2,28	60,22	1,69	3,98	31,74	100,03				

Pour les constantes d'hydrolyse on a pris  $pK_1 = 4,43$  et  $pK_2 = 3,9$ ; on a pris  $pK_a = 3,56$  pour la constante de dissociation de l'acide gluconique [7].

Les calculs ont été effectués jusqu'à 3,5 équivalents de base, donc jusqu'à pH = 4,8. Les valeurs des constantes d'équilibre restent relativement inchangées jusqu'à pH = 3,8 à partir duquel, en raison de l'intervention de phénomènes supplémentaires, le système est dérangé.

Il faut dire que, en dépit des perfectionnements apportés à la méthode de calcul, les constantes respectives ne représentent pas la vraie stabilité du gluconate complexe d'indium, parce que, au numérateur, est impliquée la concentration des ions d'hydrogène, jusqu'à la troisième puissance. Ces constantes ne sont qu'apparentes, parce que la stabilité réelle requiert la connaissance des constantes de dissociation ( $Ka_2$ ,  $Ka_3$  et  $Ka_4$ ) du deuxième, troisième et quatrième proton de l'acide gluconique; or ces constantes ne sont pas encore connues dans la littérature.



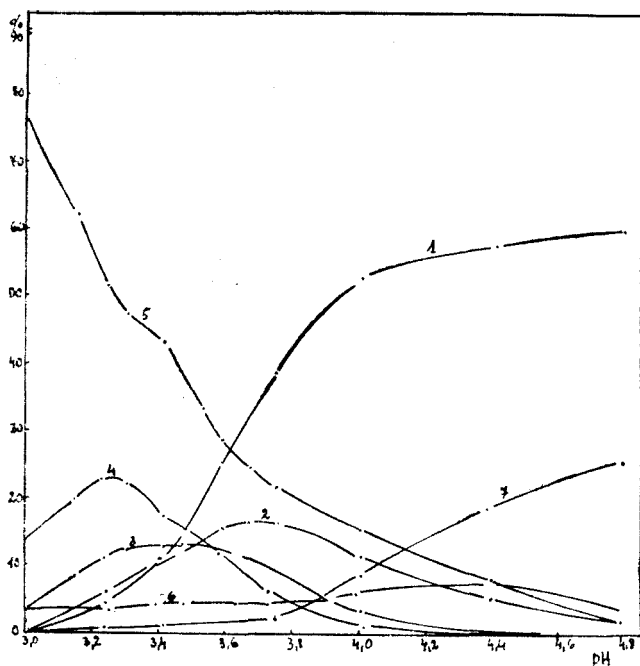


Fig. 4. Concentrations relatives des différentes espèces d'indium lié, libre et hydrolysé présent en solution, en fonction du pH  
 1.  $\text{InGH}^-$ , 2.  $\text{InGH}_3^+$ , 3.  $\text{InGH}_3^+$ , 4.  $\text{InGH}_2^+$ , 5.  $\text{In}^{3+}$ , 6.  $\text{InOH}^{2+}$ , 7.  $\text{In(OH)}_2^+$ .

A l'aide des données obtenues on a calculé le pourcentage de chaque forme de l'indium complexé, libre et hydrolysé et on l'a représenté graphiquement en fonction du pH (fig. 4).

Le graphique nous permet de nous rendre compte du phénomène de la formation du complexe, du domaine d'existence et de la variation des formes des combinaisons complexes, du processus d'hydrolyse, tous en fonction du pH.

On remarque que, au fur et à mesure que le pH croît, la concentration des ions d'indium libres baisse; une partie se lie dans des complexes et une autre partie s'hydrolyse. La concentration des ions d'indium hydrolysés dans la première étape augmente un peu avec le pH, de 3,24 % à 7,43%, après quoi elle baisse, tandis que la concentration des ions d'indium hydrolysés dans la deuxième étape croît avec le pH de 0,5 % à 31,74 %.

Les cations complexes se forment en quantités appréciables. La concentration du premier complexe à son maximum à  $\text{pH} = 3,25$  après quoi, avec l'augmentation du pH elle tombe jusqu'à zéro. Le deuxième complexe cationique a un domaine plus large de pH, où sa concentration est la plus grande (entre 3,3 et 3,6), avec le maximum à  $\text{pH} = 3,54$ , d'où elle baisse vers zéro.

La concentration du complexe neutre augmente avec l'accroissement du pH et atteint son domaine de concentration maximum entre  $\text{pH} = 3,6$  et  $3,4$  d'où elle commence à décroître lentement.

L'anion complexe  $\text{InGH}^-$ , qui est la forme prédominante, existe dans la solution dès le début du titrage, augmentant progressivement avec le pH.

En faisant la somme de toutes les formes d'indium existant à un pH donné, on obtient des valeurs comprises entre 99,7 et 100 %, ce qui est une preuve que les présomptions d'où nous sommes partis sont vraisemblables et que l'interprétation donnée est la bonne.

## B. Titrage conductométrique

Étant donné que l'on a constaté que, lors de l'interaction de l'ion d'indium avec l'anion de l'acide gluconique, a lieu un processus générateur d'ions d'hydrogène, on a aussi étudié le système par la méthode conductométrique.

Les mesures de conductibilité ont été faites avec un conductoscope LP, utilisant une cellule aux électrodes de platine-platiné. On a travaillé avec un volume total de 40 ml.

— La courbe de titrage de l'acide gluconique 0,01 M par l'hydroxyde de potassium 0,1 M a tout le temps une allure ascendante avec une inflexion pour la consommation de 1 équivalent de base correspondant à la substitution de l'hydrogène de la fonction carboxylique. Après le point d'équivalence, la pente de la courbe est plus grande, en raison de l'excès d'hydroxyde de potassium (fig. 5 1).

— Au titrage d'une solution d'azotate d'indium  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M avec hydroxyde de potassium 0,1 M, la conductibilité commence par baisser jusqu'à une consommation d'un équivalent de base, puis elle augmente assez rapidement et, à partir de trois équivalents de base, de façon plus accentuée (fig. 5 2).

— En titrant l'azotate d'indium  $2 \cdot 10^{-3}$  M par une solution d'acide gluconique  $2 \cdot 10^{-2}$  M, on remarque une augmentation de la conductibilité jusqu'au rapport molaire de 1:1, après quoi elle reste constante, parallèle à l'axe des abscisses, (fig. 6 1).

L'augmentation de la conductibilité sur la première partie de la courbe est sans doute due aux ions d'hydrogène libérés par la réaction.

— En cas de titrage de l'azotate d'indium  $2 \cdot 10^{-3}$  M par du gluconate de potassium  $2 \cdot 10^{-2}$  M, la conductibilité jusqu'au rapport molaire de 1:1, s'accroît lentement au delà, la pente de la courbe est plus abrupte, en raison des ions d'hydrogène libérés aussi bien que de l'augmentation du nombre de autres ions par unité de volume (fig. 6 2).

— On a utilisé aussi la méthode des séries isomolaires avec des solutions d'azotate d'indium et de gluconate de potassium. Les deux solutions avaient une concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  M, pour un volume total de 20 ml. Sur la courbe obtenue (fig. 7), on observe un maximum au rapport molaire de 1:1 entre les composants.

— En titrant l'azotate d'indium  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M l'acide gluconique  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M au rapport molaire de 1:1, 1:2 et 1:3 par l'hydroxyde de potassium 0,1 M, on observe que la conductibilité baisse dans tous les cas jusqu'à la consommation de 1 équivalent de base; ensuite la conductibilité croît sans interruption (fig. 8).

Les mesures de conductibilité mènent à des résultats identiques à ceux donnant les titrages potentiométriques. Il se forme un complexe avec un rapport molaire entre composants de 1:1.

En conclusion, par l'interaction de l'azotate d'indium avec l'acide gluconique et son sel de potassium, il se forme différents types de complexes de même rapport molaire 1:1, ce que est en concordance avec les résultats antérieurs [1].

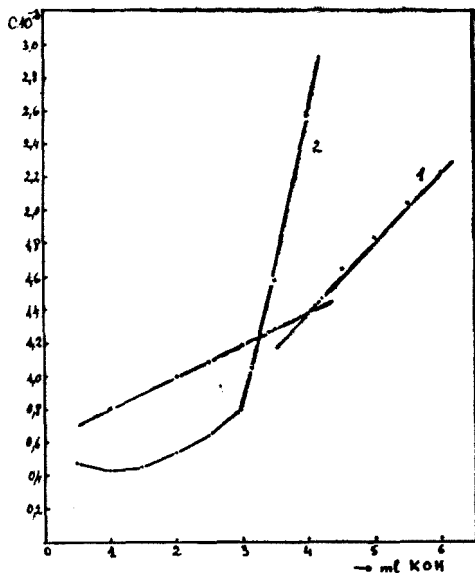


Fig. 5 Courbe du titrage conductométrique de l'acide gluconique (1) et du nitrate d'indium (2).

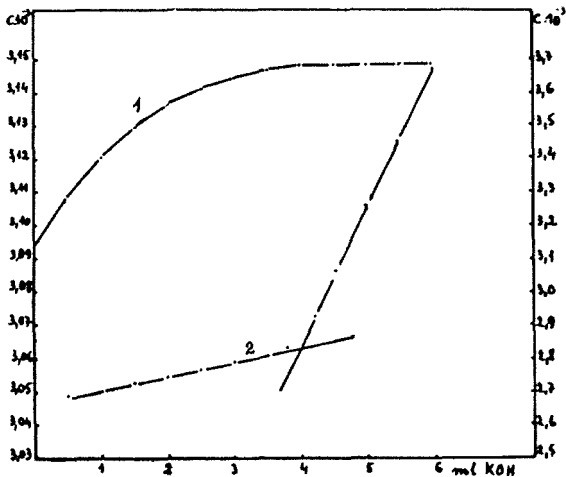


Fig. 6. Courbe du titrage conductométrique du système:  
 1.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ .  
 2.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{KC}_6\text{O}_7\text{H}_{11} - \text{H}_2\text{O}$ .

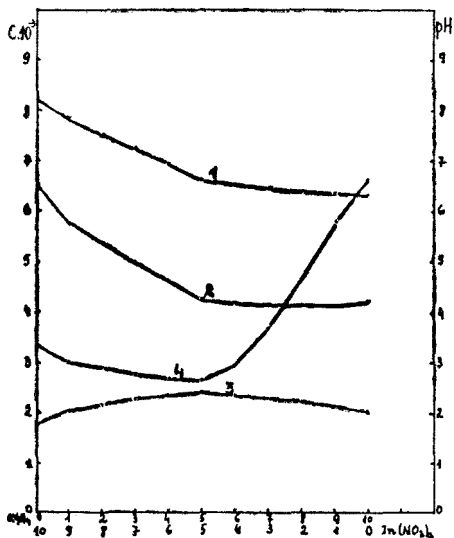


Fig. 7. Courbe du titrage conductométrique du système  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{KC}_6\text{O}_7\text{H}_{11} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ .  
 1. Somme de la conductibilité électrique des composants.  
 2. Conductibilité électrique du système.  
 3. Écart de l'additivité de la conductibilité relative du système.  
 4. Courbe du pH.

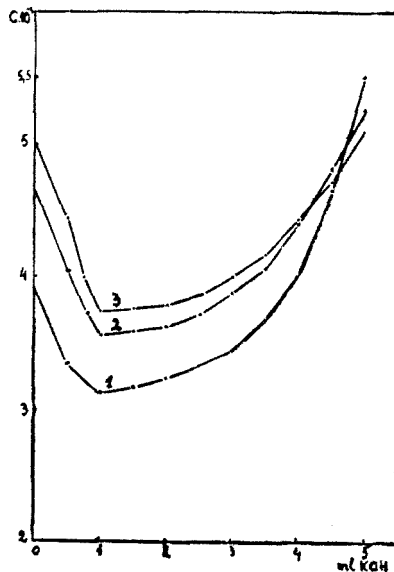
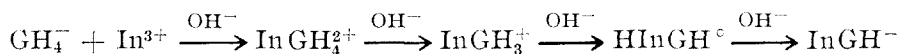


Fig. 8. Courbe du titrage conductométrique du système  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_6\text{O}_7\text{H}_{12} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ .  
 1. 1 : 1  
 2. 1 : 2  
 3. 1 : 3

Ces espèces de combinaisons complexes se trouvent simultanément dans la solution; elles sont en équilibre et, en fonction du pH, l'une d'elles prédomine. A côté des combinaisons complexes respectives, au commencement du titrage il se trouve aussi des ions d'indium libres en proportion relativement grande ( $\approx 71\%$ ); à l'augmentation du pH leur concentration diminue avec la formation du complexe et une partie d'entre eux s'hydrolyse. Une petite partie des ions d'indium sont hydrolysés dès le début, l'hydrolyse avançant avec l'accroissement du pH. Nous expliquons l'apparition de l'opalescence, qui ne disparaît plus mais s'intensifie au cours du titrage, par l'existence de ces ions d'indium hydrolysés.

Avec la neutralisation du système par une base, l'équilibre des réactions se déplace vers la formation des complexes et l'on peut supposer le mécanisme de réaction suivant:



Pour un pH autour de 4,00 le complexe existe sous forme acide, fait que nous avons observé aussi lors de sa séparation à l'état solide, quand on a isolé l'acide indo-gluconique avec  $3\text{H}_2\text{O}$ . Ce n'est qu'après l'apparition de ce pH que se forme le sel respectif.

(Manuscrit reçu le 15 mai 1969)

#### BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici, E. Perțe et E. Moșin, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 8 (1967).
2. C. Gh. Macarovici et E. Perțe (*sous presse*).
3. R. L. Pecsok et J. Sander, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1489 (1955).
4. G. Kostromina, *Ukrain. khim. Zhur.*, **26**, 299 (1960).
5. O. E. Zviaghințev et L. G. Hromenkov, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 5, 1074 (1961).
6. A. E. Martell et M. Calvin, *Die Chemie der Metallochelatverbindungen*, Verlag Chemie G.M.B.H. — Weinheim Bergstr., 1958, p. 82.
7. J. Bjerrum, G. Schwartzbach et L. G. Sillén, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Metelife & Cooper. Ltd., London, **1**, 1957, p. 40.

#### COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI (XI)

*Studiul potențimetric și conductometric al sistemului  $\text{In}^{3+}$  — acid gluconic și gluconat de potasiu*

(R e z u m a t)

S-au studiat sistemele  $\text{In}^{3+}$ : acid gluconic și  $\text{In}^{3+}$ : gluconat de potasiu prin metoda potențimetrică și conductometrică.

S-au calculat constantele de formare într-un interval mai larg de pH pentru fiecare formă de combinație complexă existentă în soluție, folosind un procedeu de calcul modificat față de cele cunoscute în literatură.

Raportul de combinare este 1 In:1 acid gluconic, iar indiumul există în soluție sub formă de diferite specii complexe:  $\text{InGH}_4^+$ ,  $\text{InGH}_3^+$ ,  $\text{InGH}_2^0$  și  $\text{InGH}^-$ . Dintre acestea predomină în soluție  $\text{InGH}^-$ , dar într-o lucrare anterioară [1] s-a izolat în stare solidă complexul  $\text{HInGH}$ .

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XI)

*Потенциометрическое и кондуктометрическое исследование системы  $\text{In}^{3+}$  — глюконовая кислота и глюконат калия*

(Р е з ю м е)

Исследовались потенциометрическим и кондуктометрическим методами системы  $\text{In}^{3+}$ : глюконовая кислота и  $\text{In}^{3+}$ : глюконат калия.

Авторы вычислили константы образования в более широком промежутке рН для каждого вида комплексного соединения, существующего в растворе, используя способ вычисления, изменённый по отношению к известным в литературе способам вычисления.

Соотношением соединения является 1 In:1 глюконовая кислота, а индий существует в растворе в виде различных комплексных видов:  $\text{InGH}_4^{2+}$ ,  $\text{InGH}_3^+$ ,  $\text{InGH}_2^0$  и  $\text{InGH}^-$ . Из них в растворе преобладает  $\text{InGH}^-$ , однако в одной из предыдущих работ [1] был изолирован в твёрдом состоянии комплекс  $\text{HInGH}$ .



# STUDIUL UNOR PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI STRUCTURALE ALE SISTEMULUI SEMICONDUCTOR $V_2O_5-Bi_2O_3$

de

L. STĂNESCU, S. GOCAN, I. ARDELEAN și ȘT. MAN

Lucrarea este continuarea unor cercetări privind sticle semiconductoare pe bază de  $V_2O_5$  [1,2]. Pentru studiul unor sisteme ternare conținând  $V_2O_5$  și  $Bi_2O_3$  era firesc să se studieze mai întâi sistemul binar  $V_2O_5 - Bi_2O_3$ , mai ales că în literatură s-au întreprins încercări de a se obține sticle în sistemul binar de mai sus [3] [5].

Sistemul  $V_2O_5 - Bi_2O_3$  a fost studiat din punct de vedere structural și electric, folosind spectre IR, analiza termogravimetrică și măsurători de rezistență electrică funcție de temperatură.

## Partea experimentală

1. *Prepararea probelor.* Probele au fost preparate prin topirea componentilor de puritate p.a în creuzete de cuarț.

S-au studiat probe cu următoarele concentrații exprimate în procente molare (tabelul 1):

Tabel 1

Nr. probei	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_2O_5$ mol. %	99	98	95	90	80	70	60	50
$Bi_2O_3$ mol.1 %	1	2	5	10	20	30	40	50

2. *Studiul spectrelor de IR.* Spectrele au fost studiate cu un spectrograf UR-10 folosind tehnica pastei în nujol.

În fig. 1 sînt redată spectrele IR ale  $V_2O_5$  și  $Bi_2O_3$ . Pentoxidul de vanadiu prezintă trei benzi caracteristice, dintre care banda de la  $1030\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de valență a legăturii  $V=O$ , cea de la  $810\text{ cm}^{-1}$ , vibrațiilor legăturilor  $-V-O-V-$ , iar banda largă de la  $600\text{ cm}^{-1}$ , vibrațiilor de rețea [4].

Spectrul  $Bi_2O_3$  prezintă două maxime slab exprimate la  $430\text{ cm}^{-1}$  și  $505\text{ cm}^{-1}$ , aparținînd unei benzi largi cuprinsă între sub  $400\text{ cm}^{-1}$  și  $550\text{ cm}^{-1}$ . Absorbția are un minim la  $700\text{ cm}^{-1}$  și apoi crește pînă la  $1400\text{ cm}^{-1}$ , de unde începe o bandă largă.

Din studiul spectrelor IR la adaosuri mici de  $Bi_2O_3$  (fig. 2) se constată că în jurul frecvenței de  $700\text{ cm}^{-1}$  spectrele prezintă absorbție maximă, cu toate că spectrele componentilor prezintă un minim la această frecvență (fig. 1). Din cele de mai sus rezultă că combinația  $BiVO_4$  se formează deja la concentrații mici de  $Bi_2O_3$ .

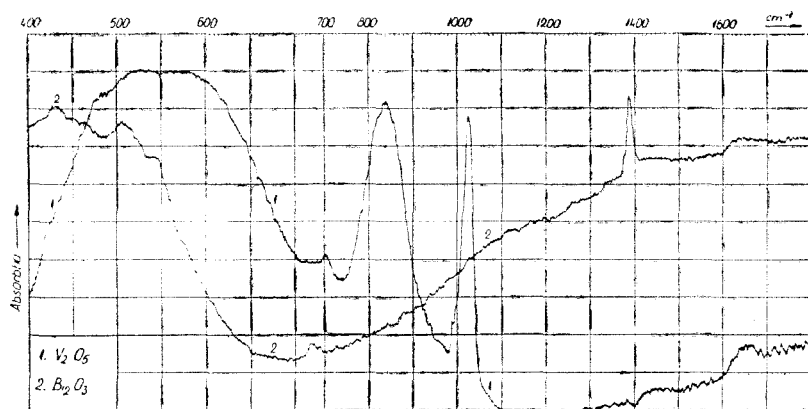


Fig. 1.

Datele din literatură [5] nu amintesc de formarea soluției solide de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  în  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Din analiza spectrelor de IR, rezultă că domeniul soluției solide este foarte îngust (sub 1% molar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).

Pe măsura adaosului de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  la  $\text{V}_2\text{O}_5$  (fig. 3) benzile de la  $1030\text{ cm}^{-1}$  și  $810\text{ cm}^{-1}$  ale  $\text{V}_2\text{O}_5$  tind să dispară. Astfel deja la 30% molar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , banda de la  $810\text{ cm}^{-1}$  nu mai apare. Banda de la  $1030\text{ cm}^{-1}$  dispăre practic la 50% molar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , unde, conform datelor din literatură [5], se formează combinația  $\text{BiVO}_4$ . Acest compus are un spectru IR caracterizat printr-o bandă largă cuprinsă aproximativ între  $450$  și  $800\text{ cm}^{-1}$  și un minim de absorbție net la  $980\text{ cm}^{-1}$ , de unde absorbția începe să crească cu o pantă relativ mare. Din examinarea fig.3 se constată că panta este cu atât mai mare cu cât concentrația de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  este mai mare.

3. *Studiul termogravimetric.* Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu un derivatograf de tip OD — 101 (PPE 676).

Considerînd, așa cum se indică în lucrarea [6], că la topire principiul valenței induse încetează de a mai fi valabil și ținînd seama că în sistemul  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  ar putea exista faze nestoechiometrice din punct de vedere al conținutului în oxigen (și anume cu deficit de oxigen), am întreprins o analiză termogravimetrică înregistrînd absorbția de oxigen la topire.

În fig. 4 este redată absorbția de oxigen pe gram de substanță la topire, funcție de concentrația în  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Prin analiza termogravimetrică și termodiferențială am pus în evidență mai multe puncte de transformare. Curba din fig. 4 se referă la

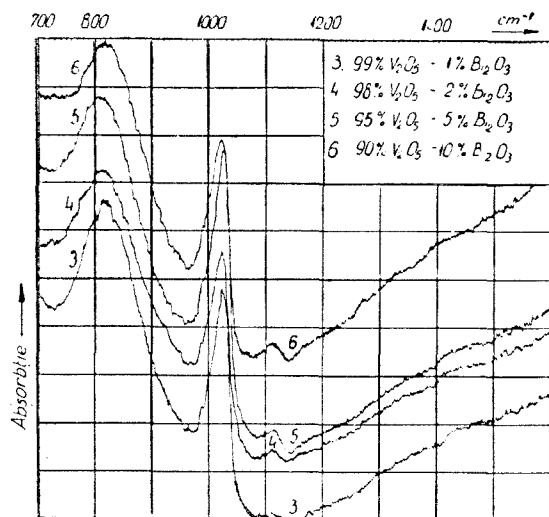


Fig. 2.



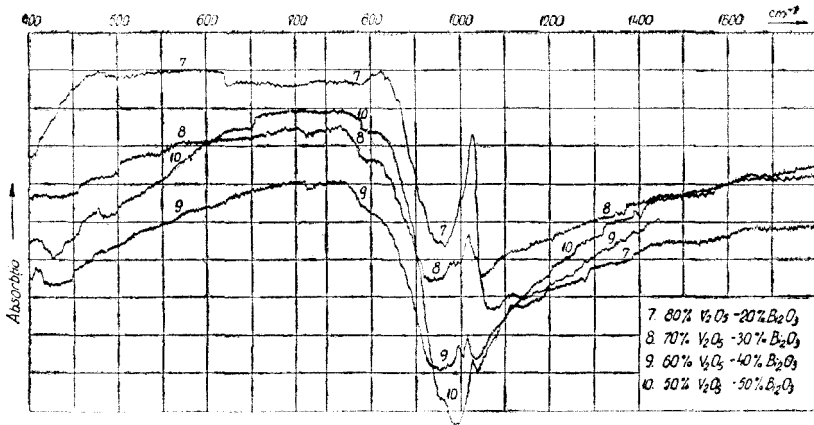


Fig. 3.

punctul corespunzător topirii  $V_2O_5$ , sau, mai exact, soluției solide de  $Bi_2O_3$  în  $V_2O_5$ . Se constată un minim al nestoechiometriei situat la circa 35% molare  $Bi_2O_3$ . Compusul  $BiVO_4$  nu prezintă nestoechiometrie în raport cu oxigenul.

Modul în care apare deficitul de oxigen, în domeniul amestecurilor mecanice de  $V_2O_5$  și  $BiVO_4$ , nu ne este încă clar.

4. *Studiul rezistenței electrice.* Probele folosite pentru măsurarea rezistenței electrice au fost obținute din topituri, sub formă de perle de dimensiuni aproximativ egale. Ca electrozi s-au folosit două fire de platină. Aparatura a fost descrisă într-o lucrare anterioară [1].

În fig. 5 redăm dependența  $\log R = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  unde  $R$  este rezistența probelor. Numerele de ordine ale probelor din tabelul I corespund cu numerotarea curbelor (fig. 5).

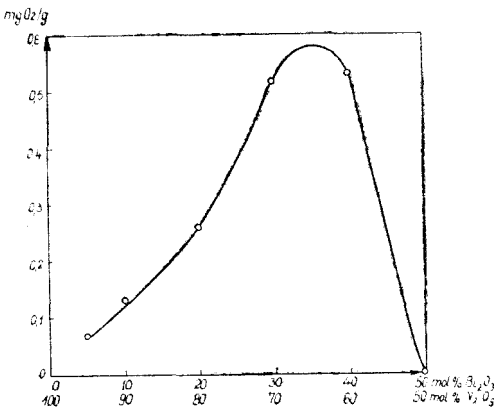


Fig. 4.

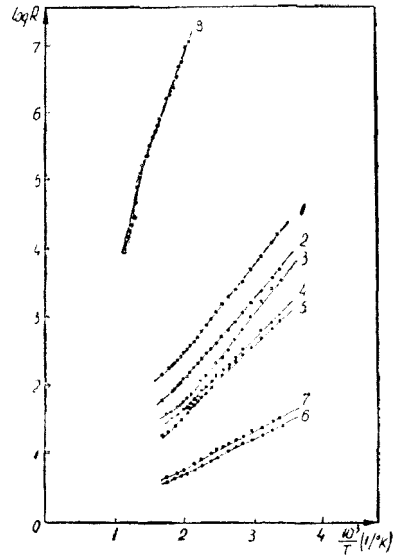


Fig. 5.

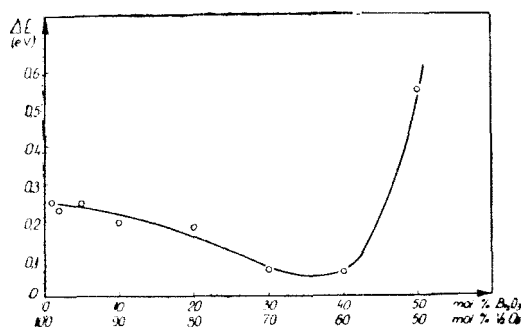


Fig. 6.

Din fig. 6 se constată că adaosul de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  duce inițial la scăderea energiei de activare, cu un minim la circa 35–40% molare  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , de unde urcă brusc pentru componentul  $\text{BiVO}_4$ . Creșterea rezistenței electrice și a energiei de activare este caracteristică compozițiilor corespunzătoare compuşilor [7].

**Concluzii.** În lucrare s-a prezentat și caracterizat spectrul IR al compusului  $\text{BiVO}_4$ , arătând și faptul că domeniul soluțiilor solide de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  în  $\text{V}_2\text{O}_5$  trebuie să fie foarte îngust.

S-a pus în evidență pe cale termogravimetrică nestoechiometria în raport cu oxigenul a probelor, cu excepția compusului  $\text{BiVO}_4$ .

Energia de activare și rezistența electrică au cea mai mare valoare pentru proba cu compoziția corespunzătoare compusului  $\text{BiVO}_4$ .

Din compararea fig. 5 și 6 rezultă că energia de activare minimă corespunde unui maxim al nestoechiometriei. Compusul  $\text{BiVO}_4$ , pentru care nu s-a pus în evidență pe cale termogravimetrică vreun deficit de oxigen, are valoarea cea mai mare a energiei de activare a conductibilității și a rezistenței electrice.

(Intrat în redacție la 19 martie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. S. Gocan și L. Stănescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Series Mat.-Phys., **10** (1), 105 (1965).
2. S. Gocan, L. Stănescu și Șt. Man, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Series Mat.-Phys., **10** (2), 109 (1965).
3. E. Denton, H. Rawson și J. Stanworth, Nature, **173**, 1030 (1954).
4. Barraclough, J. Lewis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., (1959) 3552.
5. N. P. Smolianov, I. N. Beliaev, Zhur. neorg. Khim., **8**, 1219 (1963).
6. L. Stănescu și I. Ardelean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Series Mat.-Phys. **14** (1), 101 (1969).
7. V. I. Eremenko, V. E. Listovni, Zhur. neorg. Khim., **4**, 2544 (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $V_2O_5-Bi_2O_3$ 

(Резюме)

Авторы исследовали спектры поглощения в ИК области, термограммы и изменение с температурой электрического сопротивления для ряда составов системы  $V_2O_5-Bi_2O_3$ .

Установлено, что при эквимольном соотношении компонентов образуется соединение  $BiVO_4$ , упомянутое и в литературе, с характерным спектром поглощения в ИК области и с электрическим и термогравиметрическим поведением, различным от остальных составов. Промежуточные составы характеризуются недостатком кислорода, выявленным термогравиметрическим путём, и им соответствуют энергии активации проводимости, которые больше, чем у соединения.

ETUDE DE CERTAINES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET STRUCTURALES DU SYSTÈME DES SEMI-CONDUCTEURS  $V_2O_5 - Bi_2O_3$ 

(Résumé)

Les auteurs de ce travail ont étudié les spectres d'absorption dans l'infrarouge, les thermogrammes et la variation de la résistance électrique suivant la température pour une série de compositions du système  $V_2O_5 - Bi_2O_3$ .

On a constaté que, pour le rapport équimolaire des composants, il se forme la combinaison  $BiVO_4$  mentionnée aussi dans la littérature, avec spectre d'absorption dans l'infrarouge caractéristique et un comportement électrique et thermogravimétrique différent du reste des compositions. Les compositions intermédiaires sont caractérisées par un déficit en oxygène mis en évidence par la voie thermogravimétrique; en outre il leur correspond des énergies d'activation de la conductibilité plus élevées que celles du composé.



# UNELE DATE STRUCTURALE ȘI ELECTRICE ALE SISTEMULUI $V_2O_5-PbO$

de

S. GOCAN, L. STĂNESCU, I. ARDELEAN și ȘT. MAN

Într-o lucrare anterioară s-a studiat sistemul ternar  $V_2O_5-B_2O_3-PbO$  [1], punându-se în evidență atât prin studiul spectrelor IR, cât și al rezistenței electrice, influența oxidului de plumb care, spre deosebire de  $B_2O_3$  ce acționează mai mult ca un diluant [2], influențează sensibil atât spectrele IR cât și comportarea electrică. S-a ivit de aceea necesitatea de a studia separat sistemul binar  $V_2O_5-PbO$ , pentru a putea trage concluzii cu privire la acțiunea atât a  $PbO$  cât și a  $B_2O_3$  în sistemul ternar  $V_2O_5-B_2O_3-PbO$ . Sistemul  $V_2O_5-PbO$  a mai fost studiat. Astfel în lucrarea [3] se dau diagrama de stare, izotermele de rezistivitate și energiile de activare a conductibilității electrice a sistemului. De asemenea sistemul este studiat din punct de vedere structural și în lucrarea [4].

În studiul de față se redau spectrele IR ale sistemului, analiza termogravimetrică și termodiferențială și date privind variația rezistenței electrice cu temperatura.

## Partea experimentală

1. *Prepararea probelor.* Substanțele folosite au fost de puritate p. a. S-au preparat următoarele compoziții exprimate în procente molare (tabelul 1). Probele au fost obținute prin topirea compozițiilor respective în creuzete de cuarț.

Tabel 1

Nr. probelor	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_2O_5$ mol. %	98	95	90	80	70	60	50	40	30
$PbO$ mol. %	2	5	10	20	30	40	50	60	70

2. *Studiul spectrelor IR.* Spectrele de absorbție în infraroșu au fost obținute cu un spectrograf UR-10. S-a folosit tehnica pastei în nujol.

În fig. 1 sînt redată spectrele componenților puri.

Spectrul pentoxidului de vanadiu este analizat în lucrarea [5]. Spectrul  $PbO$  după cum se vede din fig. 1, are două maxime, unul situat la  $470\text{ cm}^{-1}$ , iar celălalt situat a  $900\text{ cm}^{-1}$ .

În fig. 2 și 3 sînt redată spectrele de absorbție în infraroșu pe măsura adaosului de  $PbO$  la  $V_2O_5$ .

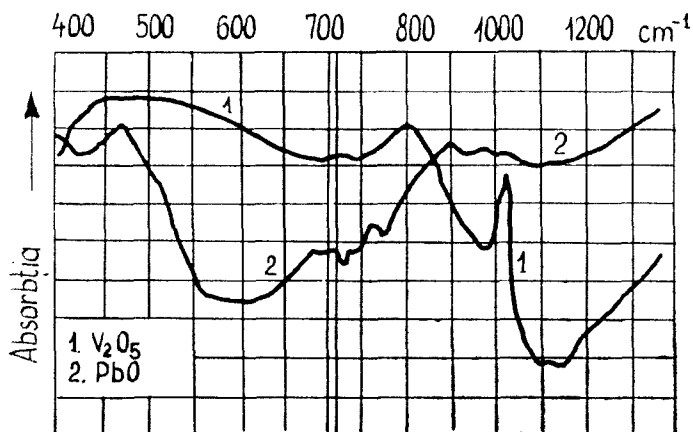


Fig. 1.

Conform datelor din literatură [3,4] sistemul  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{PbO}$  formează trei combinații:  $2\text{PbOV}_2\text{O}_5$ ,  $3\text{PbOV}_2\text{O}_5$  și  $8\text{PbOV}_2\text{O}_5$ . Dintre aceste combinații,  $3\text{PbOV}_2\text{O}_5$  (ortovanadatul de plumb) este o substanță antisegetoelectrică [6,7]. La aproximativ 50%  $\text{PbO}$  este situat un eutectic format între  $\text{V}_2\text{O}_5$  și  $\text{PbOV}_2\text{O}_5$ . Examinând spectrele din fig. 2 și 3 se constată că intensitatea benzilor de absorbție ale  $\text{V}_2\text{O}_5$  se micșorează pe măsura adaosului de  $\text{PbO}$ . La 60% molare  $\text{PbO}$  se pune în evidență spectrul  $2\text{PbOV}_2\text{O}_5$  caracterizat prin cinci maxime de absorbție situate respectiv la:  $575 \text{ cm}^{-1}$ ,  $690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $770 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830 \text{ cm}^{-1}$  și  $875 \text{ cm}^{-1}$ . Același spectru se constată și la 70% molare  $\text{PbO}$ .

Comparând spectrele IR din lucrarea de față cu cele din lucrarea [1], se constată că adaosul de  $\text{B}_2\text{O}_3$  nu are în sistemul ternar  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{PbO}$ — $\text{B}_2\text{O}_3$  un rol de diluant.

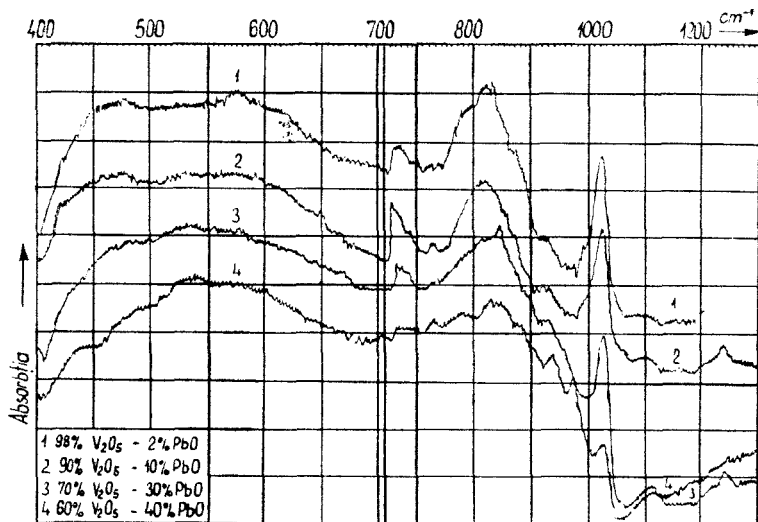


Fig. 2.

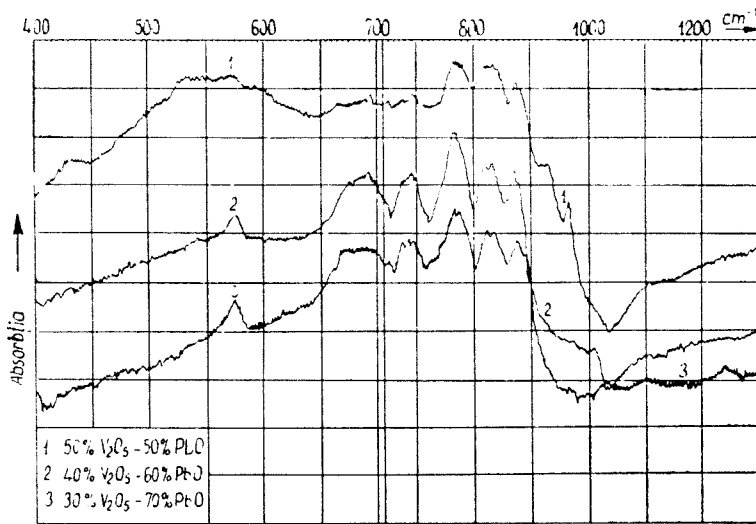


Fig. 3.

Astfel spectrul IR corespunzător compoziției  $V_2O_5$  50% - PbO 40% -  $B_2O_3$  10% din lucrarea [1] se deosebește net de spectrul IR din fig. 3 din lucrarea de față; corespunzător compoziției  $V_2O_5$  50% - PbO 50%. Tot așa există deosebiri sensibile și în comparație cu spectrul din fig. 2, care corespunde compoziției  $V_2O_5$  60% - PbO 40%. Se constată că prezența  $B_2O_3$  împiedică apariția benzilor corespunzătoare combinației 2  $PbOV_2O_5$ .

3. *Studiul termogravimetric și termodiferențial.* Termogramele au fost obținute cu un derivatograf de tip OD-101 (PPE-676).

Se confirmă datele din literatură cu privire la diagrama de stare a sistemului  $V_2O_5$ -PbO [3], conform cărora nu se formează soluții solide de PbO în  $V_2O_5$ .

Studiul termogravimetric nu a pus în evidență existența unui deficit de oxigen. Proba corespunzătoare la 70% PbO, a fost supusă unei analize termodiferențiale îngrijite (la sensibilitate mare), cu scopul de a pune în evidență existența combinației  $3PbOV_2O_5$  care are un punct de transformare antisegetoelectric la 100°C [6], însă nu s-a pus în evidență un efect termic datorită transformării. Pare așadar că și la această concentrație avem de-a face tot cu combinația 2  $PbOV_2O_5$ , după cum rezultă și din spectrele IR.

4. *Studiul variației rezistenței electrice cu temperatura.* Prin topirea pulberilor în creuzete de cuarț s-au obținut probe sub forma unor perle, având ca electrozi sîrmă de platină de 0,2 mm.

Variația rezistenței electrice în funcție de temperatură s-a determinat cu ajutorul instalației descrise în lucrarea [2].

În fig. 4 sînt redate graficele ce reprezintă dependența dintre logaritmul rezistenței electrice și inversul temperaturii absolute. Cifrele indicate pe figură corespund cu numărul probei din tabelul 1.

Se constată că dreptele semilogaritmice prezintă cîte o schimbare de pantă. Proba nr. 9 corespunzînd compoziției de 70% PbO și 30%  $V_2O_5$ , prezintă trei domenii distincte, dintre care cel mediu corespunde unei energii de activare a conduc-

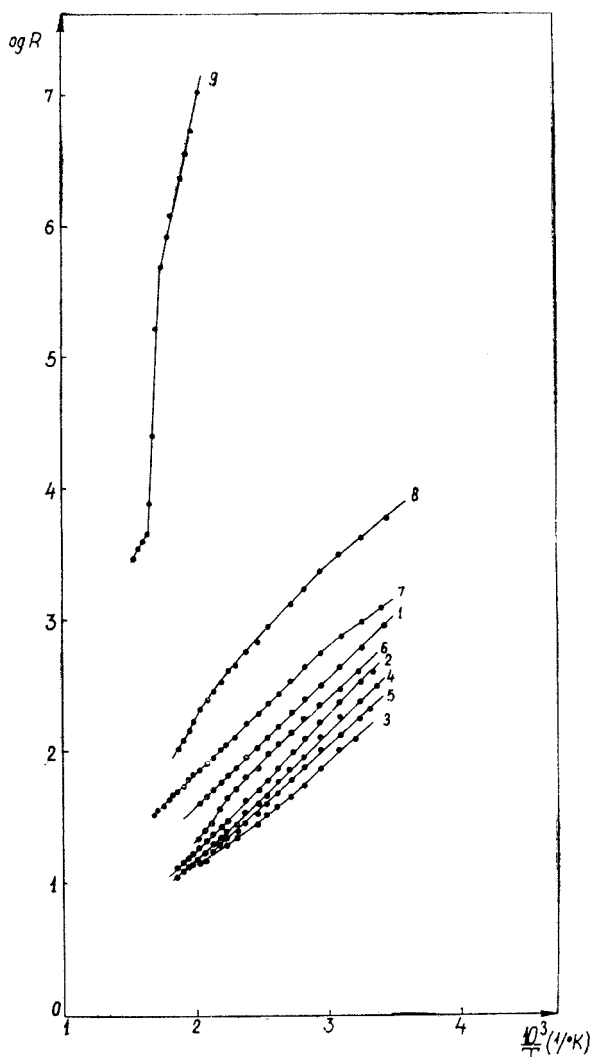


Fig. 4.

tibilității electrice de 3,96 eV pentru domeniul cuprins între 352 și 392°C. Rezistența perlei variază în acest interval cu două ordine de mărime.

Pentru domeniul corespunzător temperaturilor joase (pînă la 200°C), s-a calculat energia de activare a conductibilității electrice cu relația :

$$E = 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{\log R}{\left(\frac{1}{T}\right)}$$

În fig. 5 este redată energia de activare a conductibilității electrice funcție de compoziție.

Energia de activare este practic independentă de adaosul de PbO pînă în apropiere de compoziția corespunzătoare combinației 2PbOV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unde se constată un salt brusc al acesteia.

Această comportare este în acord cu rezultatele obținute în lucrarea [3].

**Concluzii.** Din studiul spectrelor IR și analiza termogravimetrică s-a confirmat diagrama de stare a sistemului V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—PbO pînă la concentrația PbO corespunzătoare combinației 2 PbOV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

S-a caracterizat spectrul IR al combinației 2 PbOV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> care posedă 5 benzi situate între 575 și 485 cm<sup>-1</sup> în regiunea corespunzătoare vibrației legăturilor metal-oxygen.

S-a constatat că adaosul de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în sistemul V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—PbO<sub>3</sub> [1] nu funcționează ca un simplu diluant, cum este cazul în sistemul V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3].



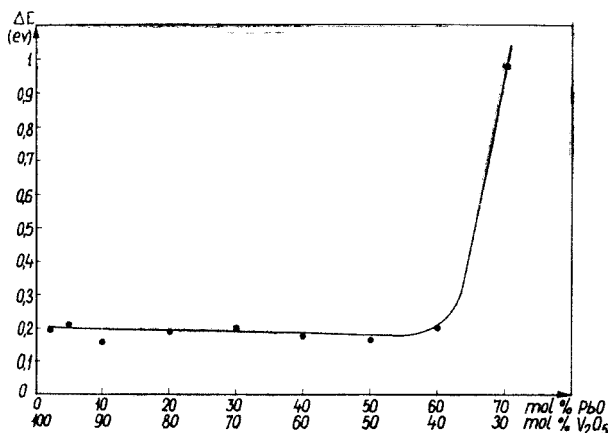


Fig. 5.

S-a constatat o comportare electrică deosebită a probei corespunzătoare aproximativ combinației  $2 PbOV_2O_5$ , pentru care există un domeniu cu energia de activare de 3,96 eV.

Pentru probele cu conținut mai mic de PbO energia de activare este practic independentă de concentrație, confirmând datele din literatură.

## BIBLIOGRAFIE

1. S. Gocan, L. Stănescu și St. Man, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Series Mat.-Phys. **10** (2), 109 (1965).
2. S. Gocan și L. Stănescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Series Mat.-Phys. **10** (1), 105 (1965).
3. O. A. Eşin, V. L. Ziazev, Zhur. neorg. Khim., **3**, 2143 (1958).
4. N. P. Smolianov și I. N. Beliaev, Zhur. neorg. Khim. **8**, 1219 (1963).
5. Barraclough, J. Lewis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. **1959**, 3552.
6. A. V. Isupov, N. N. Krainik, I. D. Fridberg și I. E. Zelenkova, Fiz. tverd. tela, **7**, 1051 (1965).
7. V. A. Isupov, Fiz. tverd. tela, **7**, 2221 (1965).

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ СИСТЕМ  $V_2O_5 - PbO$   
(Резюме)

Структурные и электрические данные, полученные в работе, согласуются с данными литературы.

Авторы характеризовали ИК спектр соединения  $2 PbOV_2O_5$ .

Особое электрическое поведение имеет проба с составом, близким к соединению  $2 PbOV_2O_5$ , обладающему температурной областью, для которой энергия активации равна 3,96 эв.

DONNÉES STRUCTURALES ET ÉLECTRIQUES RELATIVES AU SYSTÈME  $V_2O_5 - PbO$ 

(R é s u m é)

Les données obtenues, tant structurales qu'électriques, et exposées dans le présent travail sont en accord avec les données de la littérature.

On a caractérisé le spectre IR de la combinaison  $2 PbOV_2O_5$ .

On relève un comportement électrique distinct pour l'essai ayant une composition approchée de celle du composé  $2 PbOV_2O_5$ , qui possède un domaine de température pour lequel l'énergie d'activation est de 3,96 eV.

# CĂLCULUL CONCENTRAȚIEI DE ECHIVALENȚĂ ÎN REACȚIILE CU PARTENERI PRECIPITAȚI

de

IOAN AL. CRIȘAN și SABIN SASU

*Lucrare comunicată la Sesiunea științifică festivă organizată cu prilejul sărbătoririi a 150 de ani de la înființarea primelor cursuri de ingineri în limba română în București, din 1-3 noiembrie 1968*

Într-o lucrare anterioară [1], s-au dedus formulele de calcul unitar al concentrației de echivalență în cazul reacțiilor de titrare cu parteneri solubili și parțial disociați și s-a arătat că aceste formule se aplică la toate cazurile obișnuite ale titrimetrii respective. Dar aceste formule nu se pot încă aplica în titrimetria de precipitare, deoarece în majoritatea cazurilor nu se cunosc constantele de stabilitate ale precipitatelor respective, ci numai constantele lor de solubilitate  $K_s$  (producții de solubilitate). Din această cauză, se impune deducerea unor formule cu care calculul concentrației de echivalență să se facă și în funcție de producții de solubilitate ai partenerilor precipitați ai reacțiilor de titrare.

Pentru o reacție oarecare cu parteneri precipitați s-a arătat [2] că este valabilă următoarea expresie:

$$K_0 \cdot \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} \quad (1)$$

unde  $K_0$  este constanta globală (clasică) de echilibru a reacției de titrare respective,  $\Pi_{CD}$  și  $\Pi_{CL}$  sînt producții concentrațiilor molare ale părții solvite a precipitatelor din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea factorilor stoechiometrici proprii,  $\Pi'_D$  și  $\Pi'_L$  sînt producții constantelor de stabilitate ale partenerilor solviți și parțial disociați din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea factorului stoechiometric propriu, iar  $\Pi_{Dp}$  și  $\Pi_{Lp}$  sînt producții constantelor de solubilitate (producțiilor de solubilitate) ale precipitatelor din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea factorului stoechiometric propriu. Pe de altă parte, se poate demonstra că în cazul unei reacții de titrare cu parteneri precipitați, este valabilă următoarea expresie:

$$K_0 \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CD}} = \frac{\Pi'_{CD}}{\Pi'_{CL}} \quad (2)$$

unde  $\Pi'_{CD}$  și  $\Pi'_{CL}$  sînt producții concentrațiilor de echilibru ale partenerilor solubili din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea factorului stoechiometric propriu.

Dacă se notează cu  $c_R$  concentrația de echilibru a unui reactant principal solubil și cu  $c_p$  concentrația de echilibru a unui produs principal de reacție solubil, se pot exprima toate concentrațiile de echilibru ale tuturor celorlalți reactanți și produși de reacție (considerați parteneri secundari) în funcție de  $c_R$  și  $c_p$ , potrivit relațiilor :

$$[\text{reactant secundar solubil}] = \frac{\eta}{S_r} \cdot c_R \quad (3)$$

$$[\text{produs de reacție secundar solubil}] = \frac{z}{S_p} \cdot c_p \quad (4)$$

unde  $\eta$  și  $z$  sînt factori stoechiometrici,  $S_r$  este coeficientul stoechiometric al reactantului principal solubil, iar  $S_p$  este coeficientul stoechiometric al produsului principal solubil al reacției de titrare. Exprimînd acum toate concentrațiile de echilibru ale reactanților și produșilor secundari ai reacției de titrare cu ajutorul egalităților (3) și (4) și introducînd aceste valori în expresia (2) (explicitată pentru cazul concret studiat), după efectuarea tuturor operațiilor și ordonarea termenilor, rezultă formula generală :

$$K_0 \frac{\Pi_{CL}}{\Pi_{CL}} = \frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot c_p^{S_p + \Sigma'_D}}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_R^{S_r + \Sigma'_L}} \quad (5)$$

unde  $S'_D$  și  $S'_L$  sînt produșii coeficienților stoechiometrici ai partenerilor secundari solubili din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției, iar  $\Sigma'_D$  și  $\Sigma'_L$  sînt sumele coeficienților stoechiometrici ai partenerilor secundari solubili din membrul drept, respectiv din membrul stîng al reacției.

Egalînd expresia (1) cu (5), se obține :

$$\frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} = \frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma'_L} \cdot c_p^{S_p + \Sigma'_D}}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma'_D} \cdot c_R^{S_r + \Sigma'_L}} \quad (6)$$

Dacă se notează prescurtat :

$$S = \frac{S'_d \cdot S_r^{\Sigma'_L}}{S'_L \cdot S_p^{\Sigma'_D}} \quad (7)$$

și

$$\Pi = \frac{\Pi'_D}{\Pi'_L} \cdot \frac{\Pi_{Lp}}{\Pi_{Dp}} \quad (8)$$

formula (6) mai poate fi scrisă :

$$\Pi \cdot c_R^{S_r + \Sigma'_D} - S \cdot c_p^{S_p + \Sigma'_D} = 0 \quad (9)$$

Se vede, că această expresie este în fond *ecuația generală a concentrației de echilibru a unui reactant principal solubil sau a unui produs principal solubil într-o reacție oarecare cu parteneri precipitați*. Ca atare, ea se poate aplica tuturor reacțiilor cu parteneri precipitați și este evident că în fiecare caz concret se obține o ecuație simplificată, specifică cazului dat. Se vede că specificul fiecărei reacții concrete

este reflectat de concentrațiile de echilibru, de stoechiometria globală  $S$  a reacției, de stabilitatea partenerilor solubili ai reacției și de produșii de solubilitate ai partenerilor precipitați ai reacției considerate.

Deoarece în titrimetria de precipitare se urmărește variația concentrației unui partener solubil al reacției de titrare, se poate exprima concentrația de echilibru a acestui partener, deci concentrația sa la punctul de echivalență, din egalitatea (6) :

$$c_P = \sqrt{\frac{S_{p+r}^{\Sigma D'} \cdot S_L' \cdot S_p^{\Sigma D'} \cdot c_R^{S_r + \Sigma L'} \cdot W_D \cdot W_{LP}}{S_d' \cdot S_r^{\Sigma L'} \cdot W_L \cdot W_{DP}}} \quad (10)$$

sau :

$$c_R = \sqrt{\frac{S_r^{\Sigma L'} \cdot S_L' \cdot c_P^{S_p + \Sigma D'} \cdot W_L \cdot W_{DP}}{S_L' \cdot S_p^{\Sigma D'} \cdot W_D \cdot W_{LP}}} \quad (11)$$

Aceste formule se pot aplica cu succes la toate tipurile de reacții chimice cu parteneri precipitați, cu condiția să se țină cont de fiecare dată de cazul concret studiat. Cunoșcînd în fiecare caz concentrațiile de echivalență ale partenerilor urmăriți (de obicei concentrațiile ionilor metalici titrați sau titranți), se poate alege imediat indicatorul cel mai potrivit, astfel încît titrarea să fie exactă, precisă și corectă.

În cazul în care unul dintre partenerii reacției este solvenul folosit, acesta se va trata similar cu precipitatele, iar în locul produsului de solubilitate se va folosi produsul său ionic.

Formulele generale deduse mai sus sînt aplicate în cele ce urmează la unele cazuri concrete din practica analitică.

Cele mai multe reacții de titrare din titrimetria de precipitare au la bază o reacție de adiție de tipul [3] :



sau de tipul [4] :



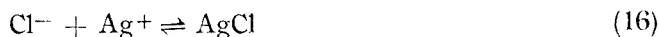
(aici compușii din membrul drept sînt precipitate). În aceste cazuri, formula (11) devine :

$$[R] = \sqrt{\frac{r^p \cdot K_{sP_iR_v}^u}{p^p}} \quad (14)$$

și

$$[R] = \sqrt{\frac{r^p \cdot K_{P_aQ_b} \cdot K_{sP_iQ_lR_v}}{p^p}} \quad (15)$$

O titrare de tipul (12) este de exemplu [5] :



sau :



pentru care expresia (14) are forma concretă :

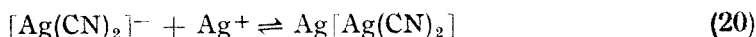
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{s_{\text{AgCl}}}} \quad (18)$$

și

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{s_{\text{AgSCN}}}} \quad (19)$$

Se vede că se obțin drept cazuri particulare tocmai formulele obișnuite și cunoscute din toate tratatele clasice și moderne de chimie analitică [6].

Pentru reacția de tipul (13) :



care stă la baza determinării cianurilor după V o l h a r d [7], formula (15) devine :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} \cdot K_{s_{\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}}} \quad (21)$$

Se vede că în acest caz trebuie să se țină cont atât de solubilitatea precipitatului, cât și de stabilitatea complexului dicianoargentic.

*Exemplu de calcul.* Pentru reacția de titrare [8] de tipul (12) :



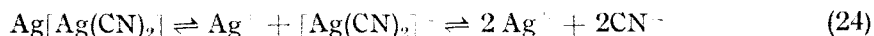
formula (14) devine [9] :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{\frac{1^1 \cdot K_{s_{\text{PbSO}_4}}}{1^1}} = \sqrt{K_{s_{\text{PbSO}_4}}} = \sqrt{10^{-6.20}} = 10^{-3.10} \quad (23)$$

deci, la echivalența reacției (22) :  $p\text{Pb} = 3,10$ .

**Observație.** La aplicarea în practică a formulelor generale trebuie avut grijă să se respecte concordanța dintre aparatul matematic și situația reală a fiecărui caz concret. În caz contrar, se poate ajunge la calcule eronate și la rezultate absurde. Astfel, în cazul în care în soluție nu există unii parteneri de reacție prevăzuți de cazul general, aceștia se vor considera ca „element neutru” în sens matematic și vor avea valoarea zero față de adunare și scădere și vor fi egali cu unitatea față de înmulțire și împărțire. De exemplu la aplicarea formulei (11) la reacția (12), se vede că nu există nici un produs de reacție solubil și în acest caz  $S'_d = 1$ ,  $c_p = 1$ ,  $\Sigma'_p = 0$ ,  $S_p = 1$ ,  $\Pi'_p = 1$ . În același timp se vede că în membrul stîng al acestei reacții nu există nici un precipitat, deci  $\Pi_{Lp} = 1$ . Această precauție matematică este justificată de faptul real, după care absența unui partener de reacție nu poate anula acțiunea partenerilor de reacție prezenți, așa cum ar rezulta, dacă de exemplu în cazul reacției (12) s-ar scrie  $c_p = 0$  și  $\Pi_{Lp} = 0$ , deoarece compușii respectivi nu există.

Apoi, produșii de solubilitate se referă la întreaga conexiune de echilibre elementare la care participă precipitatele respective. De exemplu în cazul  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  se va lua  $K_{s_{\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CN}^-]^2$ , în concordanță cu conexiunea celor două echilibre elementare reale:



## BIBLIOGRAFIE

1. I. A. I. Crișan, Rev. Roumaine Chim., **13**, 455 (1968).
2. I. A. I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14**, (1), 119 (1969).
3. I. A. I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **10**, (2), 127 (1965); Chem. Abstr., **64**, 18502d (1966); Chem. Zentr. **1967**, 29-0668.
4. I. A. I. Crișan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11**, (2), 33 (1966); Chem. Abstr. **67**, 15422w (1967); Chem. Zentr. **1968**, 15-1927.
5. F. Mohr, Ann. Chem. Pharm., **97**, 335 (1856).
6. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*, Ed. IV, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 437.
7. J. Volhard, Liebigs Ann. Chem., **190**, 1 (1878).
8. R. Püschel, E. Lassner, P. L. Reiser, Z. analyt. Chem., **166**, 401 (1959).
9. R. W. Ramette, R. F. Stewart, J. Phys. Chem., **65**, 243 (1961).

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В РЕАКЦИЯХ С ОСАЖДЁННЫМИ ПАРТНЁРАМИ

(Резюме)

В работе выводятся общие формулы для вычисления концентрации одного партнёра реакции титрования в точке эквивалентности. Показывается, что некоторые классические формулы титриметрии осаждения являются частными случаями новых формул.

CALCUL DE LA CONCENTRATION D'ÉQUIVALENCE DANS LES RÉACTIONS  
À PARTENAIRES PRÉCIPITÉS

(Résumé)

Les auteurs du présent travail déduisent les formules générales pour le calcul de la concentration d'un partenaire dans une réaction de titrage au point d'équivalence. Ils montrent en outre que certaines formules classiques de la titrimétrie de précipitation sont les cas particuliers des nouvelles formules.





## HIDROPEROXIDAREA CUMENULUI ÎN CONDIȚII STATICE

de

I. VODNĂR și D. COSTIN

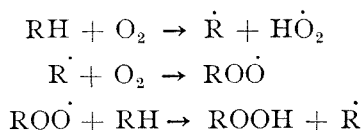
În ultimii douăzeci de ani hidroperoxizii de diferite tipuri și-au găsit aplicații industriale tot mai largi ca inițiatori în reacțiile de polimerizare, ca produși intermediari în producția fenolilor și a cetonelor, respectiv aldehydelor, sau la vulcanizarea cauciucurilor. Peroxizii se folosesc mult și în laborator pentru inițierea unor reacții în lanț.

Dintre hidroperoxizii alchilbenzenilor, cel mai important pentru producția industrială este cel al cumenului întrucât stă la baza obținerii fenolului și acetonei, materii prime în producția maselor plastice și a firelor și fibrelor sintetice. Ca urmare, în literatura de specialitate au apărut numeroase lucrări care oglindesc eforturile depuse de cercetători pentru găsirea condițiilor celor mai favorabile în care să se realizeze procesul de hidroperoxidare a cumenului și ulterior de descompunere a hidroperoxidului de cumen. Aceste lucrări privesc reacția din punct de vedere cinetic, relevând totodată și aspectele economice pe care le prezintă [1 — 17].

Mecanismul reacției de hidroperoxidare a cumenului este analog mecanismului de hidroperoxidare al altor hidrocarburi, fiind vorba de o reacție în lanț. Etapele ei sînt :

- apariția radicalilor liberi  $\dot{R}$  ;
- oxidarea radicalilor R la radicali  $RO\dot{O}$  ;

— interacțiunea radicalilor  $RO\dot{O}$  cu hidrocarbura inițială RH, care duce la formarea hidroperoxidului ROOH și regenerarea radicalului R [18,19]. Mecanismul reacției poate fi prezentat în felul următor :



Datorită importanței pe care o prezintă hidroperoxidul de cumen în industria chimică a țării noastre, am considerat utilă studierea sistematică a hidroperoxidării izopropilbenzenului în funcție de diferiți parametri aplicînd metoda clasică. Aceste experiențe au fost efectuate și cu scopul realizării unei comparații cu o nouă metodă de hidroperoxidare, elaborată la Catedra de tehnologie chimică și denumită hidroperoxidare în peliculă de lichid [20].

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

**Metoda de lucru.** În prezenta lucrare sint arătate rezultatele experimentale obținute la hidroperoxidarea cumenului într-o instalație de laborator care a permis și urmărirea cineticii de reacție.

Hidroperoxidarea s-a făcut cu oxigen tehnic, urmărind efectul pe care îl au asupra procesului următorii parametri: temperatura, debitul de oxigen, durata hidroperoxidării, concentrația cumenului, concentrația inițiatorului, calitatea inițiatorului și adausurile de adipat de sodiu.

Cumenul utilizat în cadrul experiențelor a fost furnizat de Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. A fost purificat prin tratare cu  $H_2SO_4$  conc. și NaOH, după o metodă descrisă în literatură [21]. Volumul total al probelor luate în lucru a fost de 24 ml.

Hidroperoxidarea s-a realizat prin trecerea unui curent de oxigen tehnic, după o prealabilă purificare, prin proba supusă reacției. Pentru urmărirea procesului s-au scos din timp în timp probe de cca 80 mg în care s-a dozat hidroperoxidul de cumen format printr-o metodă iodometrică [22].

**Descrierea și funcționarea instalației.** Hidroperoxidarea s-a efectuat în instalația prezentată în fig. 1, constituită din următoarele piese: butelia de oxigen tehnic 1, siguranța de presiune 2, confecționată din sticlă, care servește la menținerea presiunii necesare trecerii oxigenului prin instalație, turnurile pentru purificarea oxigenului 3, umplute cu calce sodată, clorură de calciu anhidră și cărbune activ, reometrul 4 pentru măsurarea debitului de gaz, vasul de oxidare 5 prevăzut cu placa poroasă 6, care are rolul de a dispersa fin oxigenul în masa de hidrocarbură supusă hidroperoxidării, dispozitivul de luare a probelor 7, pentru urmărirea cineticii de reacție, refrigerentul cu șlif 8, în care are loc condensarea vaporilor de hidrocarbură antrenată de curentul de oxigen, cuptorul electric 9, confecționat din aluminiu, cu care se face încălzirea vasului de reacție. Reglarea temperaturii cuptorului se realizează cu un sistem automat în circuit închis, compus dintr-un releu electric și un termometru de contact fixat în locașul 10 al cuptorului.

Oxigenul tehnic luat din butelia 1 trece prin siguranța de presiune 2 și prin turnurile de purificare unde se rețin pe rînd bioxidul de carbon, vaporii de apă și urmele de combinații cu sulf, apoi prin reometrul 4 în vederea determinării debitului, ajungînd în aparatul de hidroperoxidare 5, unde trece prin placa poroasă 6 și barbotează prin stratul de hidrocarbură. Oxigenul nereacționat iese în atmosferă prin refrigerentul 8. Menținerea temperaturii dorite în aparat se face cu ajutorul cuptorului electric 9.

**Rezultatele experimentale.** Primul parametru studiat a fost temperatura. S-a lucrat cu un debit de oxigen de 10 l/h. În fig. 2 sint redată curbele cinetice pentru trei valori de temperatură.

Din figură rezultă, că pe măsură ce crește temperatura, hidroperoxidarea are loc cu viteză mai mare, în schimb concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi obținută scade. Coborînd temperatura de reacție de la 125,5 la 120°C se constată scăderea pronunțată a vitezei de hidroperoxidare astfel încît concentrația maximă de hidroperoxid nu se atinge nici după 13 ore. Această constatare are importanță practică reală deoarece ne delimitează domeniul de temperatură (120–126°C) în care poate fi efectuată hidroperoxidarea cumenului cu viteze convenabile din punct de vedere preparativ, indicînd totodată și temperatura la care concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată scade mult datorită descompunerii termice pronunțate a hidroperoxidului (126°C).

În continuare s-a urmărit influența pe care o are asupra procesului debitul de oxigen, lucrînd la temperatura constantă de 125,5°C. Rezultatele acestor experiențe sint ilustrate în fig. 3.

Se observă că viteza de hidroperoxidare depinde de debitul de oxigen. Anume, o dată cu creșterea debitului crește și viteza de hidroperoxidare. La un debit de 7,7 l/h  $O_2$ , viteza este de 0,053 moli  $\cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ , iar la 13 l/h  $O_2$  crește pînă la 0,75 moli  $\cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ . Se constată în același timp că, prin mărirea debitului de oxigen concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi atinsă, crește. Aceasta se da-

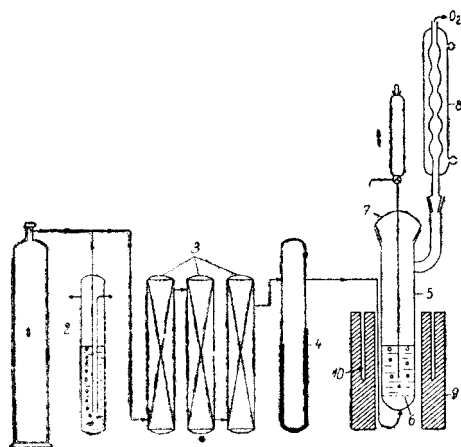


Fig. 1. Instalație de laborator pentru hidroperoxidarea cumenului: 1 — butelie de oxigen; 2 — siguranță de presiune; 3 — vase pentru purificarea oxigenului; 4 — reometru 5; — vas de oxidare; 6 — placă poroasă; 7 — dispozitiv de luare a probelor; 8 — refrigerent; 9 — cuptor; 10 — locașul pentru termometru;

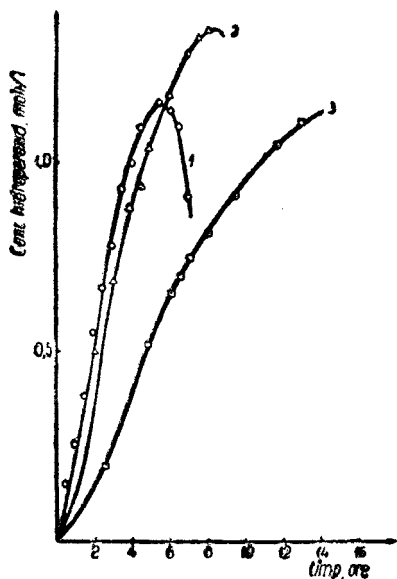


Fig. 2. Variația concentrației hidropoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite temperaturi și un debit de oxigen de 10 l/h: 1 - 130 °C; 2 - 125,5 °C; 3 - 120 °C.

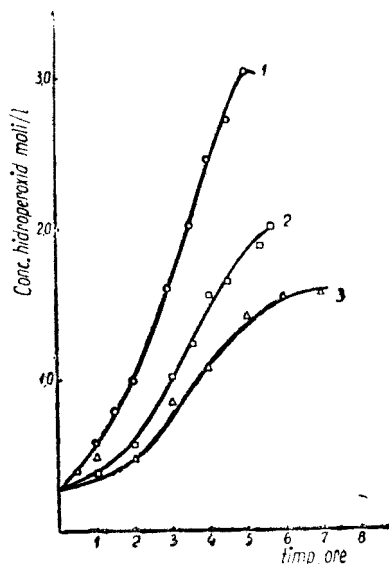


Fig. 3. Variația concentrației de hidropoxid de cumen în funcție de timp, la diferite debite de oxigen și temperatura de 125,5 °C: 1 - 13 l/h; 2 - 10 l/h; 3 - 7,7 l/h.

toarește probabil faptului că, pe lângă un debit mai mare de oxigen, produșii de descompunere ce apar, dintre care unii provoacă la rândul lor descompunerea hidropoxidului de cumen format, sînt volatili și se elimină din sistem cu mai multă ușurință atunci cînd debitul de oxigen este mai mare.

În cele ce urmează s-a studiat influența temperaturii asupra hidropoxidării inițiate cu hidropoxid de cumen și, după cum se vede din fig. 4, rezultă că, la o temperatură mai coborîtă (109 °C) viteza reacției este foarte mică, chiar și în prezența inițiatorului. Viteze convenabile pot fi realizate la 125 - 126 °C.

Valoarea maximă a concentrației de hidropoxid este comparabilă în cazul temperaturii de 125,5 °C și 120 °C, fiind mai mare la 115 °C, dar aceasta este atinsă numai după cca 15 ore. Și de data aceasta se constată că temperatura de 125,5 °C asigură viteza și concentrația maximă de hidropoxid de cumen suficient de mari.

În următoarea serie de experiențe s-a studiat efectul pe care îl are asupra procesului de hidropoxidare concentrația inițiatorului (hidropoxidul de cumen). Au fost realizate studii paralele prin cele două metode de hidropoxidare, clasică și în peliculă de lichid, obținîndu-se rezultate a căror comparație ne indică superioritatea pe care o are noua metodă. Astfel, în fig. 5 sînt reprezentate grafic rezultatele obținute folosind aparatul clasic, lucrînd cu concentrații de inițiator variabile (0,285 mol/l, 0,356 mol/l și 0,570 mol/l).

Se observă că, concentrația maximă de hidropoxid și viteza maximă de formare a acestuia se produce în cazul în care concentrația hidropoxidului ca inițiator este de 0,570 mol/l. În acest caz concentrația maximă de hidropoxid de cumen este de 2,625 mol/l (cca 48%) și aceasta se atinge după 3,75 ore.

Deoarece în practica industrială hidropoxidarea se conduce numai pînă la concentrații de cca 20 - 25%, factorul determinant nu este concentrația maximă realizabilă, care se situează în toate cazurile peste această valoare, ci viteza de hidropoxidare. Din grafic reiese că ea este suficient de mare și în cazul folosirii unei concentrații inițiale de hidropoxid de cumen de 0,356 mol/l. La viteze mai mari sistemul este greu controlabil și pot apare dificultăți serioase în dirijarea procesului de fabricație.

În fig. 6 sînt reprezentate rezultatele obținute lucrîndu-se în aparatul de hidropoxidare în peliculă de lichid.

Din grafic reiese că, în toate cazurile vitezele de obținere a concentrațiilor maxime, precum și valorile acestora sînt mult mai ridicate decît în cazul anterior, ceea ce denotă avantajul pe care îl

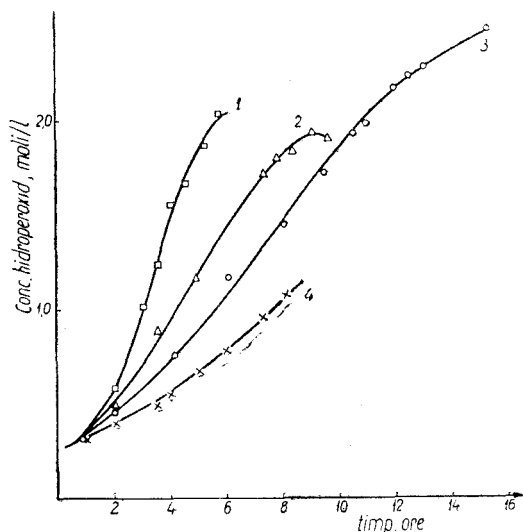


Fig. 4. Variația concentrației hidropoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite temperaturi, în prezența de 0,285 mol/l hidropoxid de cumen ca inițiator, debitul de oxigen fiind 10 l/h: 1 - 125,5 °C; 2 - 120 °C; 3 - 115 °C; 4 - 109 °C.

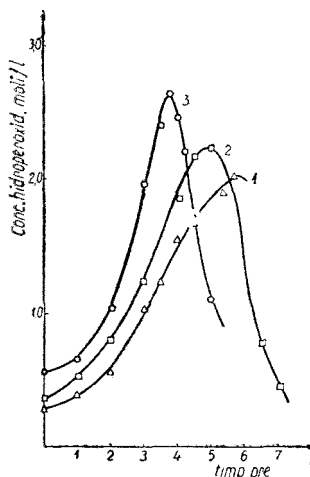


Fig. 5. Variația concentrației hidropoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite concentrații de hidropoxid de cumen ca inițiator, în aparatul clasic (vezi fig. 1), la 125,5 °C și un debit de 10 l/h  $O_2$ : 1 - 0,285 mol/l; 2 - 0,356 mol/l; 3 - 0,570 mol/l.

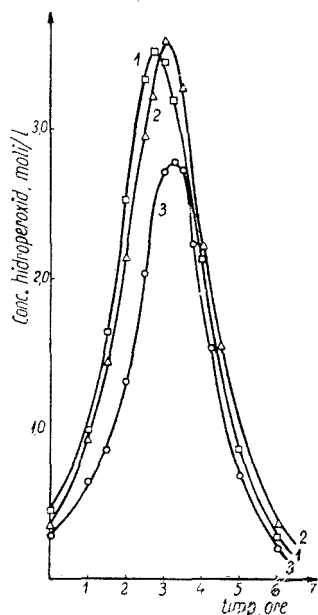


Fig. 6. Variația concentrației hidropoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite concentrații de hidropoxid de cumen ca inițiator, în aparatul nou [20], la 125,5 °C și un debit de 10 l/h  $O_2$ : 1 - 0,425 mol/l; 2 - 0,356 mol/l; 3 - 0,285 mol/l.

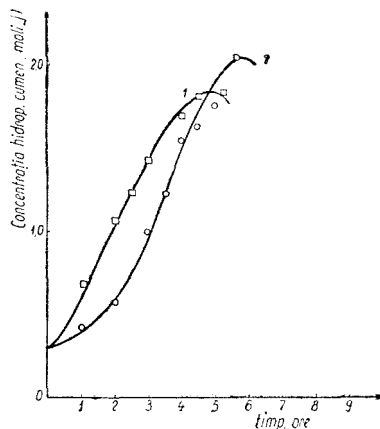


Fig. 7. Variația concentrației de hidropoxid de cumen în funcție de timp, în prezență de diferiți inițiatori, la 125,5 °C, debitul de oxigen fiind de 10 l/h; la o concentrație a inițiatorilor de 0,285 mol/l; 1 - hidropoxid de terț-butil; 2 - hidropoxid de cumen.

prezintă aplicarea acestei metode noi. Luind în considerare două experiențe efectuate cu aceeași concentrație inițială de hidroperoxid de cumen, de exemplu 0,356 mol/l, se observă că la folosirea aparatului clasic concentrația maximă de hidroperoxid de cumen se atinge abia după 5 ore, în timp ce în aceleași condiții, în aparatul cu peliculă de lichid se realizează după numai 2,75 ore.

În calitatea de inițiator a mai fost utilizat și hidroperoxidul de terț-butil. Rezultatele obținute sînt în fig. 7 unde apar curbele variației concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, folosind ca inițiator hidroperoxidul de terț-butil și de cumen, luați în aceeași concentrație inițială de 0,285 mol/l.

Se observă că, deși viteza de reacție în cazul utilizării hidroperoxidului de terț-butil este mai mare, se obține totuși o concentrație maximă de hidroperoxid de cumen mai mică decît în cazul folosirii hidroperoxidului de cumen ca inițiator. Aceasta se datorește probabil faptului că hidroperoxidul de terț-butil este mai instabil din punct de vedere termic, descompunîndu-se rapid și dînd naștere la produși ce favorizează descompunerea.

În afară de inițiatorii amintiți, s-a lucrat și cu adaus de adipat de sodiu în proporție de 1% față de cantitatea probei, atît în absența cit și în prezența hidroperoxidului de cumen ca inițiator. În fig. 8 sînt reprezentate rezultatele obținute în acest caz.

Din forma curbelor reiese că, în cazul folosirii doar a adipatului de sodiu ca adaus, viteza de reacție este mai mică, însă concentrația maximă la care se ajunge este mai mare decît în cazul folosirii inițiatorului pe lingă adipat, deși în acest din urmă caz viteza de inițiere este ceva mai mare. Se observă de asemenea că, maximul de concentrație la care se ajunge cînd se folosește adipatul de sodiu este mai mare decît atunci cînd acesta nu este utilizat. Cauza acestui fenomen este probabil faptul că, adipatul de sodiu fiind o sare a unui acid relativ slab, neutralizează unii produși secundari acizi ai reacției care pot provoca descompunerea hidroperoxidului format.

Ultimul parametru studiat a fost concentrația de cumen. S-a folosit ca solvent brombenzenul cu ajutorul căruia au fost diluate probele. Rezultatele care au fost obținute în aceste experiențe sînt ilustrate în fig. 9.

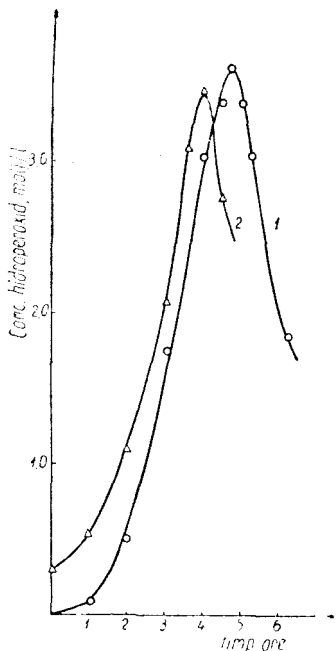


Fig. 8. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, în prezența de adipat de sodiu în proporție de 1%, la 125,5°C și un debit de oxigen de 10 l/h: 1 — în absență de inițiator; 2 — în prezența inițiatorului.

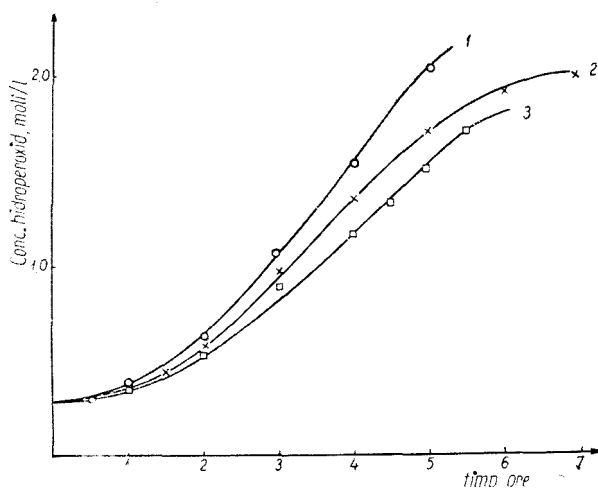


Fig. 9. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite concentrații de cumen, temperatura fiind de 125,5°C, debitul de oxigen de 10 l/h, drept solvent utilizînd brombenzenul: 1 — 6,88 mol/l; 2 — 5,84 mol/l; 3 — 4,79 mol/l.

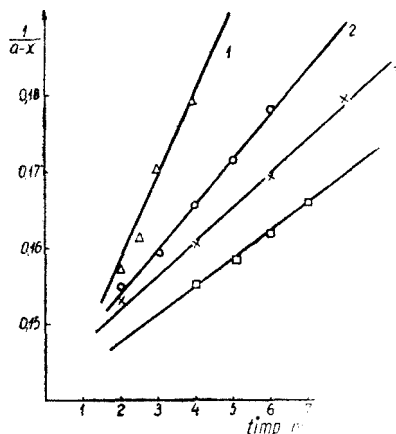


Fig. 10. Variația valorilor  $1/a - x$  în funcție de timp, pentru experiențele inițiate cu 0,285 mol/l hidropoxid de cumen, la diferite temperaturi: 1 - 125,5°C; 2 - 120°C; 3 - 115°C; 4 - 109°C.

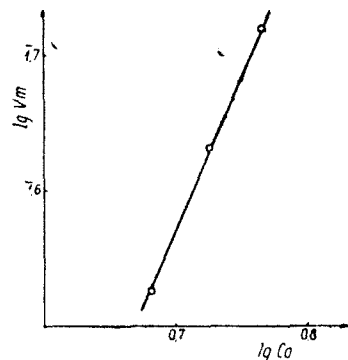


Fig. 11. Variația valorilor  $\log V$  în funcție de  $\log C_0$ :  $V$  - viteza maximă de hidropoxidare;  $C_0$  - concentrația inițială de cumen.

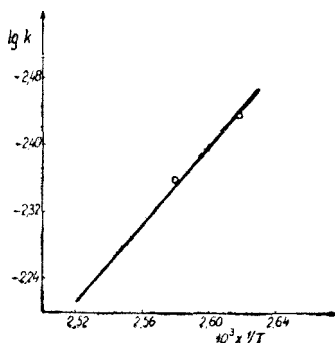


Fig. 12. Variația logaritmulor constantelor de viteză în funcție de  $1/T$ .

Se observă din fig. 9 că, viteze maxime de reacție se obțin în cazul utilizării concentrațiilor mari de cumen. În schimb, dacă se raportează cantitatea de hidropoxid de cumen obținută, la cantitatea de cumen supusă hidropoxidării, se constată că, conversia cumenului în hidropoxid de cumen este cu atât mai mare cu cât concentrația de cumen a probei este mai mică. Aceasta se datorește faptului că, prin diluare descompunerea hidropoxidului deja format nu se produce decît la concentrații mai mari de cea 25% hidropoxid de cumen în proba luată în lucru. O asemenea hidropoxidare este recomandabilă în cazul în care se urmărește izolarea hidropoxidului de cumen pur în scopuri de cercetare.

Pe baza rezultatelor experimentale care au fost obținute, s-a trecut la calcularea unor mărimi legate de cinetica reacției. În primul rînd s-a încercat calcularea ordinului de reacție prin metoda linearizării curbelor cinetice și s-a constatat că reacția poate fi descrisă cu ajutorul ecuației cinetice care caracterizează reacțiile de ordinul 2. Rezultatele sînt reprezentate în fig. 10, unde apar dreptele dependenței valorii  $1/a - x$  în funcție de timp, pentru experiențele de hidropoxidare a cumenului în prezență de inițiator, la diferite temperaturi.

Același ordin de 2 al reacției în raport cu cumenul a fost confirmat și prin aplicarea metodei vitezelor maxime. În fig. 11 sînt reprezentate rezultatele prin care s-a calculat pe cale grafică ordinul de reacție.

Pentru stabilirea energiei de activare a reacției s-au reprezentat grafic în fig 12, logaritmul constantelor de viteză ale reacțiilor inițiale cu hidropoxid de cumen, la diferite temperaturi, în funcție

de  $1/T$ . Valoarea calculată pentru energia de activare este de 9,95 Kcal/mol. Această valoare este în bună concordanță cu regula lui M. Polanyi, după care energia de activare a proceselor în care participă radicali liberi ce reacționează cu molecule asemănătoare lor, poate fi calculată cu următoarea formulă empirică :

$$E = 11,5 - 0,25 \cdot q \quad q - \text{căldura de reacție}$$

**Concluzii.** În urma experiențelor de hidroperoxidare a cumenului se pot trage următoarele concluzii :

— hidroperoxidarea la temperaturi sub  $110^{\circ}\text{C}$  decurge lent, și este mai rapidă la temperaturi crescînde, obținîndu-se o viteză de reacție convenabilă din punct de vedere practic la  $125,5^{\circ}\text{C}$ . La temperaturi mai mari, deși viteza reacției crește încă, are loc o descompunere pronunțată a hidroperoxidului de cumen format și de aceea nu este recomandabilă depășirea acestei temperaturi ;

— debitul de oxigen influențează mult hidroperoxidarea ; pe măsură ce acesta crește, are loc și creșterea vitezei de reacție ;

— hidroperoxidarea poate fi inițiată de diferiți inițiatori. Dintre aceștia cel mai potrivit este hidroperoxidul de cumen a cărui concentrație optimă este 0,356 moli/l ;

— lucrînd cu această cantitate de hidroperoxid de cumen ca inițiator, temperatura optimă de lucru este  $125-126^{\circ}\text{C}$ , întrucît viteza de reacție este destul de mare și se ajunge la concentrații de hidroperoxid de cumen suficient de mari (2,25 moli/l ; cca 30%) ;

— dacă pe lîngă hidroperoxidul de cumen ca inițiator, se folosește și un adaus de adipat de sodiu în proporție de 1%, are loc o creștere pronunțată a concentrației maxime de hidroperoxid de cumen ce poate fi realizată. Este important de amintit faptul că, hidroperoxidarea decurge cu viteze aproape tot atît de mari și în cazul în care se folosește doar adipat de sodiu ;

— prin diluarea probelor de cumen cu brombenzen conversia cumenului în hidroperoxid de cumen crește pe măsură ce concentrația de cumen scade ;

— efectuarea hidroperoxidării prin noua metodă, în peliculă de lichid, este mult mai avantajoasă decît cea clasică, întrucît permite obținerea unor concentrații mari de hidroperoxid de cumen într-un timp cu cca 80—100% mai redus. Prin această metodă se suprimă aplicarea dispozitivului de agitare, precum și consumul de energie necesar agitării, aceasta fiind realizată de către curentul ascendent de oxigen.

(Intrat în redacție la 15 iunie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. V. J. Karnojitzky, Chimie et Industrie, **93**, Nr. 1 56 (1965).
2. H. Hock, H. Kropf, Angew. Chem., **69**, 313 (1957).
3. H. Hock, S. Lang, Ber. dtsh. Chem. Ges., **77**, 257 (1944).
4. H. W. Melwille, S. Richards, J. Chem. Soc., **1954**, 944.
5. G. Armstrong, D. Quin, J. Chem. Soc., **1950**, 666.
6. D. K. Tolopko, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **104**, 101 (1955).
7. N. I. Mițkevici, T. I. Soroko, B. V. Erofeev, Doklady Akad. Nauk S.S.R.R., **115**, 103 (1957).
8. B. L. Moldavskij, I. L. Belostoțkaia, Zhur. priklad. khim., **31**, 1885 (1958).
9. V. B. Erofeev, T. I. Soroko, Zhur. priklad. khim., **33**, 903 (1960).
10. V. A. Simanov, M. S. Nemțov, Zhur. obschei khim., **30**, 1420 (1960).
11. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4583 (1955).
12. H. S. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4548 (1959).
13. B. A. Redoșkin, V. A. Sușunov, Trudy po khim.i khim. tekhnol., **1**, 157 (1961).

14. B. D. Krujalov, P. G. Sergeev, *Khim. nauka i Prom.*, Nr. 1,287 (1956).
15. M. S. Nemțov, I. I. Radcenko, S. L. Fischer, *Khim. nauka i Prom.*, Nr. 2,306 (1957).
16. V. Antonovskij, B. Makaleț, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **140**, 1070 (1961).
17. A. Brodskij, *Zhur. obshehei khim.*, **32**, 758 (1962).
18. C. D. Nenițescu, *Chimie organică*, vol. I. Edit. didactică și pedagogică, București 1966, p. 502.
19. V. I. Karnojitzkij, *Organiceskie perekisi* (traducere din limba franceză), Izdatelstvo Inostrannoi Literatury, Moscova, 1961, p. 131.
20. I. Vodnár, *Brevet de Invenție al Republicii Socialiste România*, Nr. inreg. 57328 din 1968.
21. B. A. Redoškin, V. A. Sușunov și N. I. Kurocikin, *Trudy po khim. i khim. tekhnol.*, **1**, 3 (1960).
22. H. Raley, F. Rust, W. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1336 (1948).

## ГИДРОПЕРОКСИДИРОВАНИЕ КУМОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

(Резюме)

В работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при гидропероксидировании кумола в статических условиях. На основе экспериментальных данных авторы вычислили: порядок реакции для макроскопического этапа процесса, константы скорости при различных температурах и энергию активации. Эта последняя оказалась в хорошем согласии с соотношением, данным М. Полани ( $E = 11,5 - 0,25q$ ) для вычисления энергии активации реакции, в которых участвуют свободные радикалы и сходные с ними молекулы.

## HYDROPEROXYDATION DU CUMÈNE DANS DES CONDITIONS STATIQUES

(Résumé)

Cette étude présente les résultats expérimentaux obtenus avec l'hydroperoxydation du cumène dans des conditions statiques. A partir des données expérimentales on a pu calculer: l'ordre de réaction, pour l'étape macroscopique du processus, les constantes de vitesse aux différentes températures et l'énergie d'activation. La preuve est faite que cette dernière se trouve en pleine concordance avec la relation donnée par M. Polanyi ( $E = 11,5 - a. q$ ) pour le calcul de l'énergie d'activation des réactions auxquelles participent des radicaux libres et des molécules qui leur sont analogues.



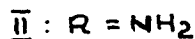
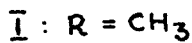
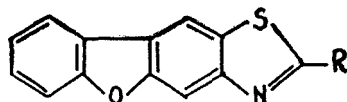
## BENZOFURO-BENZOTHIAZOLES (I)

Application de la réaction de Jacobson pour l'obtention des  
benzofuro-benzothiazoles

par

VALER FĂRCĂȘAN, STELIAN FLOREA et RODICA BEJU

Étant donné que le groupe des benzofuro-benzothiazoles est représenté dans la littérature exclusivement par le méthyl-2 (I) [1] et l' amino-2 benzofuro (2.3-f) benzothiazole (II) [2], nous avons considéré opportun d'effectuer des recherches pour enrichir les connaissances dans ce domaine.



Le premier problème à résoudre est de trouver des méthodes convenables pour l'obtention des benzofuro-benzothiazoles, pour arriver à un nombre suffisant de dérivés nécessaires aux études systématiques que nous avons en vue, concernant la réactivité, les propriétés physiques et biologiques de ce noyau hétérocyclique.

Parmi les méthodes utilisées avec succès pour préparer les benzothiazoles, la réaction de Jacobson [3] présente quelques avantages. L'essai de l'appliquer dans la classe du benzofuro-benzothiazole (III) fait l'objet de la présente note.

Dans ce but nous avons préparé par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le nitro-3 dibenzofuranne (IV), l'amino-3 dibenzo-furanne (V) puis le benzoyle dérivé (VI) [4]. VI a été transformé en thiobenzoylamino-3 dibenzofuranne (VII), qui par oxydation avec le ferricyanure en solution basique a fourni le dérivé benzofuro-benzothiazolique (VIII).

La fermeture du cycle thiazolique est confirmée aussi par les spectres UV des composés VII et VIII, comparés avec ceux du thiobenzanilide (IX) [5] et phényl-2 benzothiazole (X) [6]. En effet si on observe la bande qui apparaît à la longueur d'onde la plus élevée (tableau I), on constate pour chaque cas que le passage du thioanilide (VII resp. IX) au dérivé thiazolique (VIII resp. X) détermine un déplacement hypsochrome et une augmentation presque identique de l'extinction moléculaire

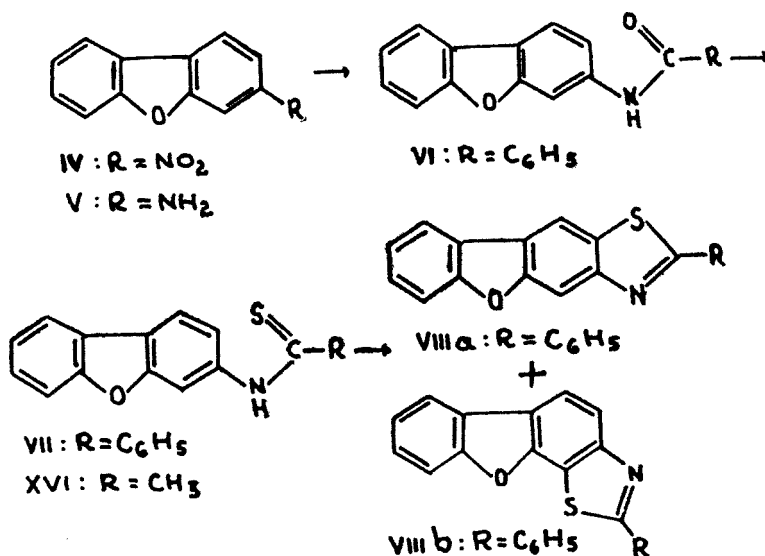
Tableau 1

Bande de la longueur d'onde la plus élevée et extinction moléculaire pour les composés VII, VIII, IX et X

Substance	$\lambda$ m $\mu$	$\epsilon_{\max} \cdot 10^8$
Thiobenzoylamino-3 dibenzofuranne (VII)	342	16,3
Phényl-2 benzofuro benzothiazole (VIII)	323	33,2
Thiobenzanilide (IX)	320	9,1
Phényl-2 benzothiazole (X)	298	20,2

de cette bande. Une analyse détaillée des spectres électroniques des substances VII et VIII fera l'objet d'un futur travail.

L'oxydation de VII peut fournir deux substances, VIIIa et VIIIb.



Le composé que nous avons isolé est une substance homogène (point de fusion net, une seule tache à la chromatographie en couche mince) et par conséquent il faut lui attribuer l'une des structures VIIIa ou VIIIb. Nous supposons que le composé obtenu est le phényl-2 benzofuro/2.3-f/benzothiazole (VIIIa) pour les motifs suivants.

Il est bien connu que la fermeture du cycle thiazolique dans les conditions de la réaction Jacobson est le résultat d'une attaque électrophile du „sulfocation” formé par l'oxydation du thioanilide [7] et par conséquent sera préférée la position avec la densité électronique la plus élevée. Les données de la littérature concernant les réactions de substitution électrophile sur le dibenzofuranne (XI) démontrent une densité électronique plus élevée pour la position 2 que pour la position 4. Ainsi l'étude détaillée de la nitration du dibenzofuranne (XI) effectuée par Y a m a s h i r o

[8] a constaté que dans le mélange réactionnel on trouve 10% de nitro-2 dibenzofuranne (XII) et seulement 1% de nitro-4 dibenzofuranne (XIII). Par ailleurs la réaction entre le brome et l'acétylamino-3 dibenzofuranne (XIV) engendre le bromo-2 acétylamino-3 dibenzofuranne (XV), c'est-à-dire que la substitution a lieu sur le carbone 2 [9].

L'essai de mettre à profit les données infrarouges (bandes  $\gamma$  CH) obtenues pour les substances VII et VIII dans le but de confirmer la structure linéaire de VIII (VIIIa), n'est pas arrivé à ses fins.

Afin de voir si le remplacement du groupement phényl du thioanilide VII par le méthyle a une influence remarquable sur le développement de la réaction d'oxydation nous avons préparé le thioacétylamino-3 dibenzofuranne (XVI) qu'on a soumis à l'action du ferricyanure en solution basique. De la masse réactionnelle nous n'avons pu isoler un produit pur.

Les réactions décrites ci-dessus à partir des thioanilides VII et XVI, démontrent que les possibilités de mettre à profit la réaction de Jacobson pour l'obtention des benzofuro-benzothiazoles sont limitées. Une étude systématique que nous avons en vue, annoncée par cette note préliminaire, a pour but de déterminer les facteurs qui imposent cette délimitation.

### Partie expérimentale\*

*Amino-3 dibenzofuranne (V)*. On porte à l'ébullition pendant 1 h un mélange de 1 g nitro-3 dibenzofuranne (IV), un peu de nickel (obtenu à partir du formiate) et 0,5 ml d'hydrate d'hydrazine dans 20 ml d'éthanol. On ajoute 0,5 ml d'hydrate d'hydrazine et on chauffe à ébullition encore 1 h. Le catalyseur est séparé à chaud et on ajoute au filtrat de l'eau (chaude) jusqu'à ce qu'il commence à se troubler. L'ainino-3 dibenzofuranne (V) pur précipite après refroidissement (0,73 g). F = 94°C (litt. 94°C [4]).

*Benzoylamino-3 dibenzofuranne (VI)*. On dissout 0,3 g V dans 5 ml de pyridine. On ajoute lentement en agitant 0,5 ml de chlorure de benzoyle. On laisse reposer 1/2 h. On verse dans une solution de HCl. On recueille le précipité (0,34 g) et on le lave abondamment à l'eau. On recristallise dans l'acide acétique. F = 201°C (litt. 201°C [4]).

*Thiobenzoylamino-3 dibenzofuranne (VII)*. On porte à l'ébullition une solution de 2 g VI dans 16 ml de pyridine sèche et on ajoute peu à peu 2 g de pentasulfure de phosphore.

On chauffe à reflux 1 h. On verse dans l'eau à 60°C. On recueille le précipité (1,8 g), on le dissout dans 100 ml KOH à 4% légèrement chaud et on filtre s'il reste des traces de solide. On acidifie à froid avec HCl à 5%. On recristallise dans l'éthanol. F = 179–180°C.

$C_{10}H_{13}NOS$  (303,4) calc. C 75,24 H 4,32 N 4,62  
tr. C 75,71 H 4,20 N 4,82

*Phényl-2 benzofuro (2.3-f)benzothiazole (VIII a)*. On dissout 0,26 g VII dans 20 ml d'éthanol. On ajoute une solution de 1 g  $K_3[Fe(CN)_6]$  et 0,5 g KOH dans 5 ml d'eau. On chauffe au bain-marie 1 h. Après refroidissement on recueille le précipité (0,16 g) et on le lave abondamment à l'eau. On recristallise dans l'acide acétique. Cristaux jaunâtres. F = 181–182°C.

$C_{10}H_{11}NOS$  (301,4) calc. C 75,74 H 3,67 N 4,65 S 10,64  
tr. C 75,61 H 3,71 N 4,71 S 10,99

*Thioacétylamino-3 dibenzofuranne (XVI)*. On porte à l'ébullition une solution de 2 g acétylamino-3 dibenzofuranne (XIV) [10] dans 16 ml de pyridine sèche et on ajoute peu à peu 2 g de pentasulfure de phosphore. On chauffe 1/2 h. On verse dans l'eau à 60°C. On filtre après refroidissement (1,2 g). On recristallise deux fois dans l'éthanol. Cristaux briques. F = 191–192°C.

$C_{14}H_{11}NOS$  (241,3) calc. N 5,80 S 13,28  
tr. N 5,55 S 13,49

\* Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres UV ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Beckmann modèle DK-2A, en solution chloroformique.

*L'oxydation du thioacétylamino-3 dibenzofuranne (XVI). Le mode opératoire est identique à celui utilisé précédemment pour oxyder VII. Nous n'avons pu isoler un produit pur.*

(Manuscrit reçu le 24 juillet 1969)

#### BIBLIOGRAPHIE

1. W. Zeh, W. Gaedke, M. Dabelow et W. Zernwerck (Agfa Ansco Corporation), A.P.P. 2.071.933 et 2.071.994, 8/7 1932; Chem. Zentr. **1937**, II, 4002.
2. H. Gilman, P. T. Parker, J. C. Bailie et G. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 2836 (1939); Chem. Zentr. **1940**, I, 539.
3. P. Jacobson, Ber. dtsch. chem. Ges., **19**, 1067, 1811 (1886).
4. W. Borsche et W. Bothe, Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 1940 (1908).
5. P. May, J. Chem. Soc., **1913**, 2272.
6. A. Cerniani et R. Passerini, J. Chem. Soc., **1953**, 2261.
7. J. Metzger et H. Plank, Chimie et Industrie, **75**, 929 (1956).
8. S. Yamashiro, Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 61 (1941); Chem. Zentr. **1942**, I, 194.
9. H. Gilman, G. E. Brown, W. G. Bywater et W. H. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2473 (1934); Chem. Abstr. **29**, 775<sup>4</sup> (1935).
10. H. O. Wirth, G. Waese et W. Kern, Makromol. Chem. **86**, 139 (1965).

#### BENZOFURO-BENZTIAZOLI (I).

*Aplicarea reacției Jacobson pentru obținerea benzofuro-benziazolilor*

(R e z u m a t)

În această lucrare, pornind de la 3-benzoilamino-dibenzofuran (VI), se prepară 3-tiobenzoilamino-dibenzofuranul (VII), care prin oxidare cu fericianură de potasiu în mediu alcalin (metoda Jacobson) se transformă în benzofuro-benziazolul corespunzător (VIII). Închiderea ciclului tiazolic este confirmată folosind spectrele electronice. Pe baza datelor din literatură se atribuie lui (VIII) structura (VIII a). 3-Tioacetilamino-dibenzofuranul, oxidat în aceleași condiții, duce la un amestec din care nu s-a putut izola un produs pur.

#### БЕНЗОФУРО—БЕНЗТИАЗОЛЫ (I)

*Применение реакции Якобсона для получения бензофуро-бензтиазолов*

(Р е з ю м е)

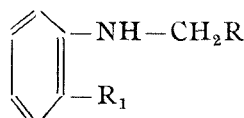
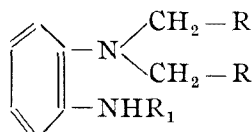
Исходя из 3-бензоиламино-дибензофурана (VI), авторы получают 3-тиобензоиламино-дибензофуран (VII), который путём окисления с феррицианидом калия в щелочной среде (метод Якобсона) превращается в соответствующий бензофуро-бензтиазол (VIII). Замыкание тиазолового цикла подтверждено использованием электронных спектров. На основе литературных данных соединению VIII приписывается структура VIII а. Окисление 3-тиоацетиламино-дибензофурана в одинаковых условиях приводит к смеси, из которой авторы не могли отделить чистого продукта.

ON THE CONDENSATION OF o-PHENYLENEDIAMINE WITH  
m-NITROBENZYL CHLORIDE

by

ILEANA GANEA and RUXANDRA ȚĂRANU

We have shown in a previous paper [1] that by the action of o-nitrobenzyl chloride on o-phenylenediamine a mixture of products can be obtained from which we have separated N,N-di(o'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (I) and N-(o'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (II).



- |     |  |  |      |  |                                  |
|-----|--|--|------|--|----------------------------------|
| I   | R = o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = H                               | II   | R = o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = NH <sub>2</sub> |
| III | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = H                               | IV   | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = NH <sub>2</sub> |
| V   | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = COCH <sub>3</sub>               | XIII | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> |
| VI  | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |      |  |                                  |
| VII | R = m-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> | R <sub>1</sub> = H                               |      |  |                                  |

In the literature [2,3] a single compound II is mentioned as the only product of the reaction.

To perform a detailed study of this reaction we have substituted the o-nitrobenzyl chloride with m-nitrobenzyl chloride which was more easily available. By working with larger quantities (20 g m-nitrobenzyl chloride) we succeeded in isolating, by very laborious operations, the following reaction products: N,N-di(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (III), 1-(m-nitrobenzyl)-2-(m-nitrophenyl)-benzimidazole (XI), the last registered in the literature [4], a substance of an intensive red colour, which has not been yet identified and N-(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (IV).\*

To be sure that in the reaction well defined and distinct compounds are formed, a TLC (on silicagel G, system benzen) was carried out for the first three products separated, after a suitable purification.

\* This is mentioned in literature due to an error [5].

The three RF values are different, namely:

0,29 for substance III  
 0,37 „ „ XI  
 0,54 „ „ unidentified

N,N-Di(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (III) has a clear basic character, gives a stable hydrochloride, a mono acetyl (V) and a mono benzoyl derivative (VI). The isonitril test was also positive with compound III.

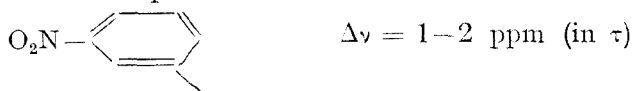
By reduction with hydrazine hydrate and Ni catalyst, compound III gave rise to N,N-di(m'-aminobenzyl)-o-phenylenediamine (VII).

In the infrared spectrum of compound III, two sharp bands located at 3400 and 3300  $\text{cm}^{-1}$  were observed, corresponding to the asymmetrical and symmetrical stretching vibrations of a primary amino group.

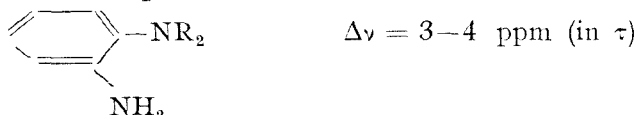
NMR analysis of the substance III has shown the following:

In  $\text{CDCl}_3$  solution two kinds of aromatical multiplets appear:

a) a degenerated multiplet for



b) a high field multiplet for



At  $\tau = 5,57$  a singlet representing 4 protons of the 2  $\text{CH}_2$  groups: these are degenerated because of the coupling with  $\text{O}_2\text{N}-$ .

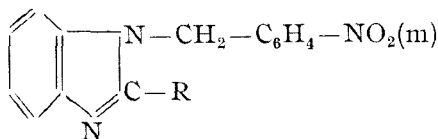
At  $\tau = 6,15$  a large band representing 2 protons (the ratio to the singlet  $-\text{CH}_2 = 1/2$  of the integral) for the  $\text{NH}_2$  group.

The deuterated substance (with  $\text{D}_2\text{O}$ ) presents an unchanged singlet band of the  $-\text{CH}_2-$  while the large signal of the  $\text{NH}_2$  group becomes a sharp signal at  $\tau=5,6$ .

The above mentioned data confirm the asymmetrical structure of compound III.

We could not give synthetic proofs for this structure, because our attempt to obtain it by other methods, failed. So, the condensation of o-nitraniline and m-nitrobenzyl chloride leads to the mono nitrobenzyl derivative (XIII). By the Ullmann synthesis, starting from o-chloronitrobenzene and di-m-nitrobenzyl-amine, no condensation occurs. N-(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (IV) has also a basic character, forming a stable hydrochloride.

Formilation of N-(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (VI), by refluxing with formic acid, resulted in the benzimidazole ring closure leading to 1-(m-nitrobenzyl)-benzimidazole (VIII). By acetylation IV provided a diacetyl derivative IX which, by refluxing with HCl, underwent a cyclization leading to 1-(m-nitrobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (X)

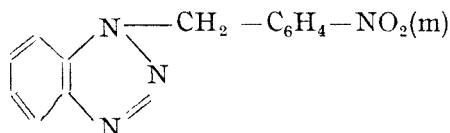


VIII R = H

X R =  $\text{CH}_3$

XI R = m- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ .

By diazotisation substance IV provided 1-(m-nitrobenzyl)-benzotriazole (XII)



XII

Treatment of N-(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (IV) with m-nitrobenzaldehyde afforded 1-(m-nitrobenzyl)-2-(m-nitrophenyl)-benzimidazole (XI), a substance which was also separated from the products of the initial reaction studied by us.

Compound IV exhibited an infrared spectrum containing — besides the two characteristic stretching vibrations of the NH<sub>2</sub> group, located at 3350 and 3400 cm<sup>-1</sup> — an additional band at about 3240 cm<sup>-1</sup> pointing to the presence of a secondary amino group.

### Experimental

*N,N*-Di(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (III). A solution of 7 g of m-nitrobenzyl chloride and 4.4 g of o-phenylenediamine in 30 ml of ethanol was refluxed for 2 hours. The yellow crystalline precipitate formed after cooling was filtered — about 5 g — suspended in aqueous ethanol, neutralized and recrystallized from ethanol. Crystals melting at 130–133°, were obtained their colour varying from yellow to red.

If by recrystallisation substance III is not obtained in a pure state, it must be transformed in its hydrochloride (in ethanolic suspension, with conc. HCl and stirring) then filtered, washed with cold ethanol, alcalified and recrystallised again from ethanol.

$C_{20}H_{18}N_4O_4$ (378,2)	Calcd. C 63,47 H 4,80 N 14,82
M.w.: 361 (Rast, in camphor)	Found C 63,82 H 5,05 N 15,18

*N,N*-Di(m'-nitrobenzyl)-N'-acetyl-o-phenylenediamine (V). Acetyl chloride (3 ml) was added gradually to a cooled solution of 0,5 g of III in 10 ml of dry pyridine. It was allowed to stand overnight at room temperature, then poured in ice-water, acidulated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, washed with water and recrystallized from ethanol. Light yellow crystals from ethanol. M.p. 148°.

$C_{22}H_{20}N_4O_5$ (420,2)	Calcd. N 13,34	Found N 13,67
------------------------------	----------------	---------------

*N,N*-Di(m'-nitrobenzyl)-N'-benzoyl-o-phenylenediamine (VI). Benzoyl chloride (5 ml) was added gradually to a cold solution of 1 g III in 10 ml of dry pyridine. It was allowed to stand 24 hours at room temperature, then it was poured in ice-water, acidulated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The separated oil was washed with sodium hydroxide solution, and compound VI isolated by ether extraction. From ethereal solution were obtained colourless crystals melting at 140°.

$C_{27}H_{22}N_4O_5$ (482,2)	Calcd. N 11,62	Found N 11,50
------------------------------	----------------	---------------

*N,N*-Di(m'-aminobenzyl)-o-phenylenediamine (VII). To a suspension of 1 g of compound III in 10 ml of ethanol were added 1 ml of hydrazine hydrate and some milligrams of nickel prepared from nickel formiate. It was allowed to react at the room temperature; a gentle heating at the beginning in order to start the reduction was sometimes necessary. The reaction was completed by heating on a water bath. The whole process lasted 3–4 hours. The solution was filtered, reduced to dryness and recrystallized from ethanol. Y = 0,8 g. M.P. 115°.

$C_{20}H_{22}N_4$ (318,2)	Calcd. N 17,91	Found N 17,61
---------------------------	----------------	---------------

1 The elemental analyses were performed in the Analytical Laboratories of Babeş-Bolyai University and Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj. The infrared measurements were carried out in the spectral laboratory of the Academy, with a double beam Spectrophotometer U. R. Zeiss Jena, in KBr pellets (1 mg substance / 300 mg KBr). The NMR measurements were carried in the Institute of Macromoleculare Chemistry "P. Poni" of the Academy of Socialist Republic of Romania Department from Iaşi.

1-(*m*-Nitrobenzyl)-2-(*m*-nitrophenyl)-benzimidazole (XI). a) 0,3 g of *N*-(*m*'-nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IV) and 0,2 g of *m*-nitrobenzaldehyde was heated for 2 hours at 100°. After cooling the mixture was extracted with ether and purified from dimethylformamide. M.p. 188–190°. It is identical with the compound reported in [4]. (No depression when mixed with a sample prepared as above)

b) A small quantity of compound XI appears by the condensation of *o*-phenylenediamine with *m*-nitrobenzylchloride. By the recrystallization of III from ethanol, compound XI remains insoluble in yellow crystals.

*N*-(*m*'-Nitrobenzyl)-*o*-phenylenediamine (IV). The ethanolic mother liquor, which remained after the isolation of the rough product of the reaction between *o*-phenylenediamine and *m*-nitrobenzyl chloride was allowed to stand some hours at room temperature. The precipitate was filtered in the rate of its sedimentation and every fraction purified as following: washed with ethanol or ether, alcalinized its aqueous ethanolic suspension, filtered and recrystallized from ethanol. We obtained compound IV in pure state beside mixtures difficult to be separated. Yield 1–2 g, dark red pearl-like crystals, m.p. 130°.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ (243,1)	Calcd. C 64,16 H 5,39 N 17,28
M.w.: 244 (Rast, in camphor)	Found C 64,25 H 5,91 N 17,24

1-(*m*-Nitrobenzyl)-benzimidazole (VIII). 0,5 g Of compound IV was refluxed for 1 hour in 5 ml of formic acid. The solution was reduced to a small volume on a water bath. Compound VIII was obtained by alkalifying with  $Na_2CO_3$  and recrystallization from benzen. Yellow crystals melting at 125°.

$C_{14}H_{11}N_3O_2$ (253,3)	Calcd. N 16,60	Found N 16,43
------------------------------	----------------	---------------

*N*-(*m*'-Nitrobenzyl)-*N,N'*-diacetyl)-*o*-phenylenediamine (IX). 0,5 g Of compound IV was refluxed in 5 ml of acetic anhydride for 20'. The solution was poured in water, neutralized and the precipitate recrystallized from ethanol. Colourless crystals melting at 224°.

$C_{17}H_{17}N_3O_4$ (327,1)	Calcd. N 12,84	Found N 13,20
------------------------------	----------------	---------------

1-(*m*-Nitrobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (X). 1 g Of compound IX was treated with 20 ml of HCl 1:1 and refluxed for 1/2 hour. The solvent was reduced to dryness and then neutralized with  $NaHCO_3$ . The product was filtered and recrystallized from aqueous ethanol. Colourless crystals, m.p. 115–125°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267,3)	Calcd. N 15,72	Found N 16,50
------------------------------	----------------	---------------

1-(*m*-Nitrobenzyl)-benzotriazole (XII). A solution of 1 g of compound IV in 14 ml of concentrated sulphuric acid was added gradually and stirring to a cooled (15–20°) solution of 1 g  $NaNO_2$  in 7 ml concentrated sulphuric acid. During the reaction the temperature is maintained between 0° and 5°. After about 30' the solution was poured in ice-water and allowed to stand some hours at room temperature. The precipitate was filtered, washed with water and recrystallized from ethanol. M.p. 132–134°.

$C_{13}H_{10}N_4O_2$ (252,1)	Calcd. N 22,23	Found N 22,61
------------------------------	----------------	---------------

*N*-(*m*'-Nitrobenzyl)-*o*-nitraniline (XIII). A mixture of 2,7 g of *m*-nitraniline, 3,43 g of *m*-nitrobenzylchloride, 1,7 g of anhydrous sodium acetate and some crystals of iodine are warmed in a sealed tube at 100° for 12 hours. The rough product was treated with ethanol, filtered, washed with water and acetone. Yellow crystals from acetone, melting at 163–164°. Yield 4,2 g.

$C_{13}H_{11}N_3O_4$ (273,1)	Calcd. N 15,39	Found N 15,74
------------------------------	----------------	---------------

*Acknowledgement.* The authors wish to thank Professor Dr. I. Zugrăvescu, Dr. I. Gabe and I. Bezdadea for the recording and interpretation of NMR spectra.

(Received September 27, 1969)

#### REFERENCES

- I. I. Ganea and R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2), 89 (1966).
- C. Paal and J. Kromschöder, J. prakt. Chem., **54** 258 (1896).
- Scheringa A. — G., Belg. 667, 333 Jan. 24 1966 Appl.; Chem. Abstr. **65**, 7185 h (1966).



4. N. V. Subba Rao and C. V. Ratnam, J. Indian Chem. Soc., **38**, 631 (1961); Chem. Abstr., 4742 e (1962).
5. G. M. Dyson and F. F. Stephens, E. P. 669402 28/I 1949; 2/4 1952; Chem. Zentr., **4487** (1954)

REAȚIA DE CONDENSARE DINTRE O-FENILENDIAMINĂ  
ȘI CLORURA DE m-NITROBENZIL

(R e z u m a t)

Prin condensarea o-fenilendiaminei cu clorura de m-nitrobenzil se obțin ca produși principali: N,N-di(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (III), N-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (IV), 1-(m-nitrobenzil)-2-(m-nitrofenil)-benzimidazolul (XI). Structura asimetrică a substanței III a fost stabilită prin formare de derivați, analize spectrale IR și NMR, a substanței IV prin formare de derivați și spectru IR, a substanței XI prin sinteză.

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ МЕЖДУ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ И М-НИТРОБЕНЗИ-  
ЛОВЫМ ХЛОРИДОМ

(Р е з ю м е)

Путём конденсации о-фенилендиамина с м-нитробензиловым хлоридом получают в качестве основных продуктов: N,N-ди(m'-нитробензил)-о-фенилендиамин (III), N-(m'-нитробензил)-о-фенилендиамин (IV), 1-(m-нитробензил)-2-(m-нитрофенил)-бензимидазол (XI). Несимметричная структура вещества III была установлена путём образования производных, спектральных ИК анализов и анализов ЯМР, вещества IV путём образования производных и анализа в ИК области, а вещества XI посредством синтеза.

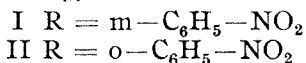
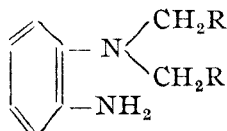


# ON THE ACTION OF HYDROCHLORIC ACID UPON N,N-DINITROBENZYL-N'-FORMYL-o-PHENYLENEDIAMINES

by

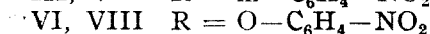
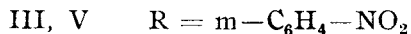
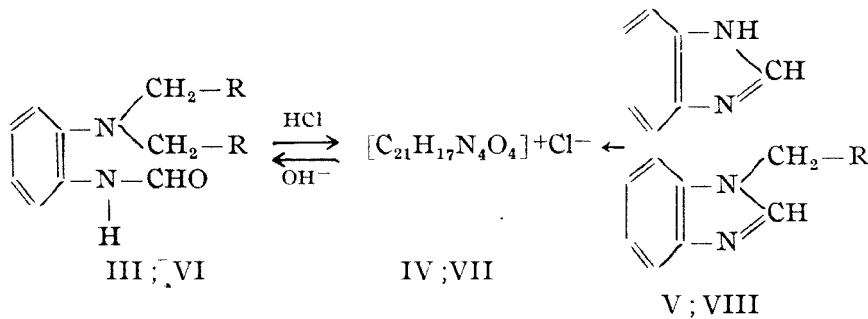
ILEANA GANEA and RUXANDRA ȚĂRANU

In previous papers [1,2] we have shown that the condensation of m- or o-nitrobenzylchloride with o-phenylenediamine afforded, together with other products, N,N-di(m'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (I) and N,N-di(o'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (II) respectively.



Formylation of amine I by refluxing with formic acid 80 per cent gives rise to N,N-di(m'-nitrobenzyl)-N'-formyl-o-phenylenediamine (III). This, under the action of hydrochloric acid is converted into a hydrochloride (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)+Cl<sup>-</sup> (IV). The reaction occurs either by refluxing the ethanolic solution of compound III with concentrated hydrochloric acid or by bubbling hydrochloric acid through its benzenic solution. On the other hand, the compound IV can be prepared by condensation of 1-(m-nitrobenzyl)-benzimidazole (V)[1] with m-nitrobenzylchloride (in sealed tube) or from benzimidazole and m-nitrobenzylchloride in the same conditions.

By reacting with NaOH the salt IV undergoes a cleavage leading to the formyl derivative III.



We mention that if the condensation of benzimidazole or 1-(*m*-nitrobenzyl)-benzimidazole (V) with *m*-nitrobenzylchloride occurs in presence of small amounts of water, the formyl derivative III, results directly without isolation of the salt IV.

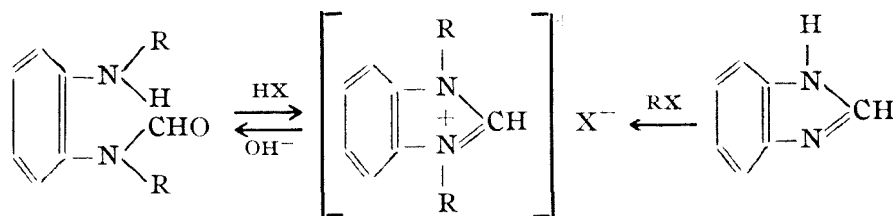
In the infrared spectrum of *N,N*-di(*m'*-nitrobenzyl)-*N'*-formyl-*o*-phenylenediamine (III) a sharp band was observed in the region  $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ , at  $3350\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the stretching vibration of an NH group. The sharp band located at  $1670\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the stretching vibration  $\nu_{\text{(CO)}}$  (band "amide I"). In the infrared spectrum of the salt IV the characteristic bands of the amide group have not been observed.

The same reactions were carried out with *o*-nitrobenzylated derivatives. *N,N*-di(*o'*-nitrobenzyl)-*N'*-formyl-*o*-phenylenediamine (VI) in the above mentioned conditions leads to a hydrochloride VII with the same brute formula like the salt IV. The reaction is also reversible; by alkalifying the salt VII is converted into the amide VI. By condensation of benzimidazole or of 1-(*o*-nitrobenzyl)-benzimidazole (VIII) with *o*-nitrobenzylchloride (in a sealed tube) the salt VII could be obtained.

The formyl derivative VI is directly obtained in the same conditions described above for meta isomers, after the condensation of benzimidazole or 1-(*o*-nitrobenzyl)-benzimidazole (VIII) and *o*-nitrobenzylchloride, in presence of water.

*Discussion.* In the actual stage of our investigations we can not surely attribute a constitution formula of the salts IV and VII, because, of the asymmetrical structures of the formyl derivatives III and VI.

Starting from acyl derivatives of the symmetrical disubstituted *o*-phenylenediamines, the reaction, which leads to the formation and cleavage of 1,3-disubstituted benzimidazolium salts, is well known [3,4,5].



Concerning the constitution of the salts IV and VII, prepared by us a structure of a *N,N*-disubstituted benzimidazolium salts could be discussed.

### Experimental<sup>1</sup>

*N,N*-Di(*m'*-nitrobenzyl)-*N'*-formyl-*o*-phenylenediamine (III). a) Compound I (2 g) was refluxed for 0.5 hours in 20 ml of formic acid 80 per cent. The solution was reduced to dryness on the water bath, neutralised with  $\text{NaHCO}_3$ . The product was filtered and recrystallized from water. Colourless crystals, m.p.  $123^\circ$ .

b) By alkalifying an aqueous solution of chloride IV.

<sup>1</sup> The elemental analysis were performed in the Analytical Laboratories of Babeş-Bolyai University and Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj. The infrared measurements were carried out in the spectral laboratory of the Academy, with a Spectrophotometer U. R. Zeiss Jena with double beam and automatic registry in KBr pellets (conc. 1 mg substance / 300 mg KBr).

c) Equimolecular amounts of benzimidazole or 1-(m-nitrobenzyl)-benzimidazole (V) and m-nitrobenzylchloride were heated for 5 hours on the water bath, in presence of small amounts of water.

$C_{21}H_{18}N_4O_5$  (406.2) Calcd. C 62.04 H 4.47 N 13.79

Found C 62.44 H 4.43 N 14.04

*Chloride IV.* a) A homogeneous mixture of 0.4 g of benzimidazole and 0.6 g of m-nitrobenzylchloride was heated in a sealed tube for 12 hours at 140°. The crude product was treated with anhydrous benzene and the insoluble crystals of the salt IV were removed by filtration. The compound IV was recrystallized from absolute ethanol. Colourless crystals, m.p. 235–237°.

b) From compound V (0.4 g) by condensation with 0.25 g m-nitrobenzylchloride under the conditions given above.

c) By boiling of an ethanolic solution of formyl derivative III with some drops of concentrated HCl for several minutes or by bubbling hydrochloric acid through the cooled solution of compound III.

$C_{21}H_{17}N_4ClO_4$  (424.6) Calcd. C 59.53 H 4.04 N 13.20 Cl 8.35

Found C 59.69 H 4.08 N 13.17 Cl 8.45

*N,N-Di(o'-nitrobenzyl)-N'-formyl-o-phenylenediamine (VI).* From compound II, VII and VIII respectively under the same conditions a), b), c) given for substance III, the compound VI was purified by recrystallization from ethanol. Light yellow crystals, m.p. 139–140°.

$C_{21}H_{18}N_4O_5$  (406.2) Calcd. N 13.79 Found N 14.13

*Chloride VII.* From o-nitrobenzylchloride, compound VIII and VI respectively under the conditions a), b), c) described in the case of compound IV. Colourless crystals, m.p. about 210° (descomp.).

$C_{21}H_{17}N_4ClO_4$  (424.6) Calcd. N 13.20 Found N 13.22

(Received September 30, 1969)

#### REFERENCES

1. I. Ganea and R. Țăranu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15** (1), (1970); *Preced. paper*.
2. I. Ganea and R. Țăranu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**(2) 69 (1966).
3. K. Hoffmann, *Imidazole and its Derivatives*, Interscience Publishers, London, 1953, p. 279–283.
4. A. M. Simonov and N. D. Vitkevici, Zhur. obshehei Khim., **29**, 2404 (1959); *Ibidem*, **30**, 3684 (1960).
5. A. D. Garinovskii, A. M. Simonov and V. I. Minkin, Zhur. obshehei Khim., **34**, 272 (1964).

#### DESPRE ACȚIUNEA ACIDULUI CLORHIDRIC ASUPRA UNOR N,N-DINITROBENZIL-N'-FORMIL-O-FENILENEDIAMINE

(Rezumat)

N,N-Di(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (I) se transformă în N,N-di(m'-nitrobenzil)-N'-formil-o-fenilendiamina (III), care prin tratare cu HCl formează sarea:  $(C_{21}H_{17}N_4O_4)^+Cl^-$  (IV). Aceeași clorură IV se obține de la benzimidazol, respectiv 1-(m-nitrobenzil)-benzimidazol (V) cu clorură de m-nitrobenzil în mediu anhidru. În prezența apei, reacția de condensare decurge cu formarea formilderivatului III. Tratată cu hidroxizi alcalini clorura IV se scindează în N,N-di(m'-nitrobenzil)-N'-formil-o-fenilendiamina (III).

Au fost efectuate aceleași reacții pe N,N-di(o'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (II).

О ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА N,N-ДИ-  
НИТРОБЕНЗИЛ-N'-ФОРМИЛ-о-ФЕНИЛЕНДИАМИН

(Резюме)

N,N-ди(м'-нитробензил)-о-фенилендиамин (I) превращается в NN-ди(м'-нитробензил)-N'-формил-о-фенилендиамин (III), который обработкой соляной кислотой образует соль  $(C_{21}H_{17}N_4O_4)^+ Cl^-$  (IV). Тот же хлорид IV получается от бензимидазола, соответственно от 1-(м-нитробензил)-бензимидазола (V) с м-нитробензиловым хлоридом в безводной среде. В присутствии воды реакция конденсации имеет место с образованием формил-производного III. Обработанный щелочными гидроокисями, хлорид IV расщепляется на N,N-ди(м'-нитробензил)-N'-формил-о-фенилендиамин (III).

Авторы провели те же реакции на N,N-ди(о'-нитробензил)-о-фенилендиамине (II).

## DESPRE ACRIDONE (XXXVII)

Obținerea 6-nitro-1,4-dimetoxiacridonei prin reacția Tănăsescu

de

MARIA IONESCU și IONEL HOPÂRTEAN

Metoxiacridonele stau la baza unor importanți produși naturali—alcaloizii acridonici—care prezintă multiple acțiuni fiziologice [1].

Am considerat utilă cunoașterea mai îndeaproape a obținerii sintetice a poli-metoxiacridonelor asimetric substituie și studiul însușirilor fizice și chimice a acestora, întrucât, în țara noastră, nu au fost izolați din plante alcaloizi cu schelet acridonic.

Reacția Tănăsescu este una din metodele importante de obținere a C-fenilantranililor, N-hidroxiacridonelor și a acridonelor, plecând de la o-nitro-benzaldehide și benzen sau benzeni substituiți [1—3].

Reacția are loc în mediu acid, fiind catalizată de acidul azotos și decurge în circa 24 pînă la 95 ore.

Datorită faptului că, în cursul reacției de condensare a 2,4-dinitrobenzalhidei cu benzeni substituiți, unii substituenți sînt susceptibili la acțiunea unui acid atît de tare ca acidul sulfuric concentrat și ținînd cont de ușurința de sulfonare a unor substanțe de plecare [4], am lucrat cu cantități stoechiometrice de acid sulfuric în prezență de acid acetic glacial.

Ca produs principal al reacției de condensare dintre 2,4-dinitro-benzalhidă și dimetileterul-hidrochinonei, s-a obținut 6-nitro-2', 5'-dimetoxi-C-fenilantranilul (I).

În literatura de specialitate este semnalat faptul că izomerizarea C-fenilantranililor în acridone sub acțiunea acidului azotos este influențată de natura substituenților greați pe nucleul fenilic.

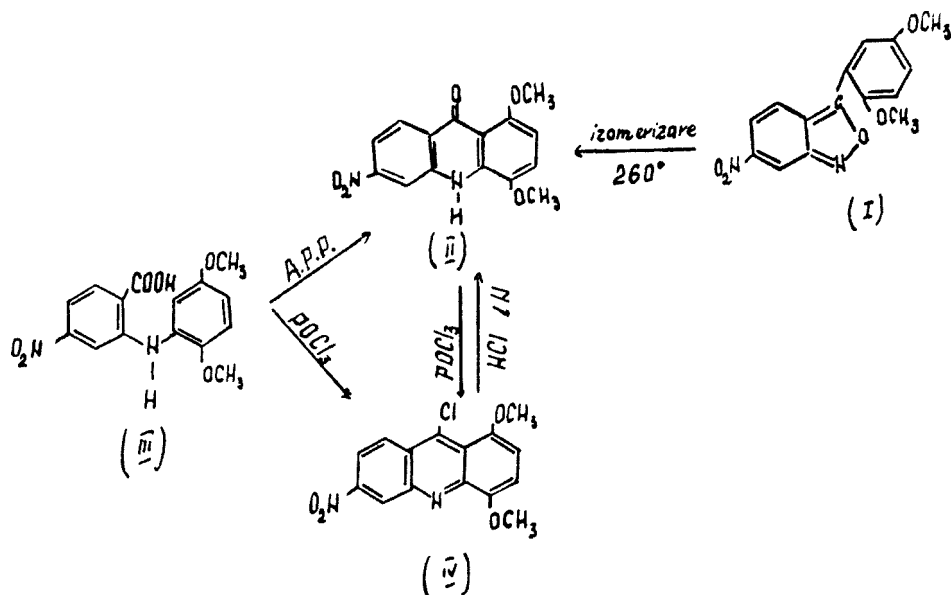
Astfel, este arătat că substituenții care au un efect + M puternic, împiedică această transformare [5—6].

Davis și Pizzini au preparat 5-clor-4'-metoxiantranilul, care nu a putut fi izomerizat la acridona corespunzătoare cu ajutorul acidului azotos [5].

Recent, în anul 1968, Kwok și colaboratorii au reușit izomerizarea C-fenilantranililor metoxilați, cu ajutorul temperaturii [7].

Antranilul (I), în conformitate cu datele din literatură [5—6], nu a putut fi izomerizat la acridona corespunzătoare cu vapori nitroși, dar aplicînd metoda propusă de Kwok [7] s-a obținut 6-nitro-1, 4-dimetoxiacridona (II). 6-Nitro-1, 4-dimetoxiacridona (II) obținută prin izomerizarea termică a antranilului (I), se comportă identic (p.t., p. t. al amestecului,  $R_f$ -ul, spectrul IR și UV) cu acridona

obținută prin sinteza J o u r d a n - U l l m a n n, prin ciclizarea acidului 5-nitro-2', 5'-dimetoxidifenilamino-2-carboxilic (III) cu acid polifosforic [8] sau cu oxiclorigură de fosfor la 9-cloracridina (IV), care prin încălzire cu acid clorhidric 1N, timp de 6 ore, se hidrolizează în acridona (II)



### Partea experimentală

6-Nitro-2',5'-dimetoxiantranilul (I). Într-un flacon cu dop rodat se introduc 1 g 2,4-dinitro-benzaldehidă, 0,5 ml acid sulfuric conc. ( $d = 1,84$ ), 5 ml acid acetic glacial, 0,7 g dimetileterul-hidrochinonei. Se observă o închidere a culorii amestecului de reacție, care se menține la temperatura camerei și la întuneric timp de 24 ore, agitând cât mai des posibil. Apoi amestecul de reacție se toarnă în apă, apare un lichid uleios galben-murdar, din care după decantarea apei și macerare cu eter se separă o substanță galbenă, ce se recrystalizează din acid acetic glacial, p.t. 213–214°. Substanța este ușor solubilă în dioxan, acid acetic glacial la cald și greu solubilă în alcool, cloroform, eter.

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)	calculat	C 59,99	H 4,02	N 9,33
	găsit	C 59,78	H 4,01	N 9,08

Isomerizarea 6-nitro-2', 5'-dimetoxiantranilului (I) la 6-nitro-1,4-dimetoxiacridona (II). Se introduc într-un tub greu fuzibil 0,2 g antranil (I), care se menține într-o baie de ulei la temperatura de 260° timp de 10 minute. Se observă o schimbare de culoare de la galben spre brun. Substanța obținută se recrystalizează din dimetilformamidă (DMFA) apoasă, p.t. 265–266°.

Acidul 5-nitro-2', 5'-dimetoxidifenilamino-2-carboxilic (III). Se iau 4 g acid 2-clor-4-nitrobenzoic, 6,2 g 2,5-dimetoxianilină, 5,2 g carbonat de potasiu anhidru, 0,2 g Naturcupfer, 40 ml alcool amilic. Amestecul de reacție se refluxează pe baie de ulei la temperatura de 130–140° timp de 7 ore. Se distilă prin antrenare cu vapori de apă excesul de alcool amilic și amina nereacționată. Soluția fierbinte se filtrează peste cărbune animal și se precipită acidul (III) cu acid clorhidric dil. Precipitatul obținut, de culoare roșie,



se filtrează și se fierbe de 3—4 ori cu apă, pentru îndepărtarea acidului 2-clor-4-nitrobenzoic nereacționat. Acidul (III) este ușor solubil în alcool, cloroform, benzen și se recrystalizează din etanol apos sub formă de cristale aciculare de culoare roșie, p.t. 222—223°, randament 47,61%.

$C_{15}H_{11}N_2O_6$ (318,3)	calculat	C 56,59	H 4,43	N 8,80
	găsit	C 56,55	H 4,47	N 8,96

6-Nitro-1,4-dimetoxiacridona (II). Într-un balon cu fund plat și dop rodat se introduc 0,2 g acid (III), se adaugă acid polifosforic proaspăt preparat (8 ml  $H_3PO_4$  85% + 12 g  $P_2O_5$ ). Amestecul de reacție se încălzește timp de 3 ore în etuvă la temperatura de 100—110°. După răcire se adaugă 250 ml apă, apare un precipitat de culoare brună, care se spală cu o soluție de amoniac de 12—13%. După filtrare și uscare acridona (II) obținută, foarte greu solubilă în solvenții organici uzuali, se recrystalizează din DMFA apoasă, p.t. 265—266°, randament 94—95%.

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)	calculat	C 59,99	H 4,02	N 9,33
	găsit	C 59,91	H 4,37	N 9,60

6-Nitro-1,4-dimetoxi-9-cloracridina (IV). 0,2 g Acid (III) se refluxează cu 12 ml oxicolorură de fosfor, timp de 3 ore. Amestecul de reacție se toarnă, sub agitare continuă, într-un amestec de amoniac și gheață (140 ml amoniac + 187 g gheață). După filtrare și uscare, 9-cloracridina (IV) se recrystalizează din dioxan apos. Substanța aciculară, de culoare roșie, topește la 192—193°, randament 96%.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_4$ (318,7)	calculat	C 56,52	H 3,47	N 8,78
	găsit	C 56,33	H 3,75	N 9,00

6-Nitro-1,4-dimetoxiacridona (II) prin hidroliza 9-cloracridinei (IV). 0,1 g 9-cloracridină (IV) se refluxează cu acid clorhidric 1 N (raport 1:10), timp de 6 ore. Se filtrează substanța obținută, de culoare brună, se spală cu o soluție de amoniac și se recrystalizează din DMFA apoasă, p.t. 265—266°, randament cantitativ. Acridona obținută se comportă asemănător cu acridona obținută prin ciclizarea acidului (III), p.t., punctul de topire al amestecului,  $R_f$ -ul, spectrul IR și UV.

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)	calculat	C 59,99	H 4,02	N 9,33
	găsit	C 60,25	H 4,28	N 9,01

6-Nitro-1,4-dimetoxi-9-cloracridina (IV) din acridona (II). 0,12 g Acridonă (II) se refluxează cu 7 ml oxicolorură de fosfor timp de 3 ore, după care amestecul de reacție se introduce într-un amestec de amoniac și gheață (75 ml amoniac + 122 g gheață). Precipitatul de culoare roșie obținut, se filtrează și se recrystalizează din dioxan apos. Substanța are p.t. 192—193° și se comportă identic cu 9-cloracridina (IV) obținută prin ciclizarea acidului difenilaminic (III) cu oxicolorură de fosfor.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_4$ (318,7)	calculat	C 56,52	H 3,47	N 8,78
	găsit	C 56,30	H 3,70	N 9,07

(Intrat în redacție la 13 septembrie 1969)

## BIBLIOGRAFIE

1. A. Albert, *The Acridines*, ed. 2, Edward Arnold (Publishers), LTD, London, 1966, p. 133—135, 403.
2. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, (4) **39**, 1443 (1926).
3. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, (4) **41**, 528 (1927).
4. I. Tănăsescu, L. Almași și A. Hantz, Studii și cercetări, Chim. Fil. Cluj, **11**, 105, 117 (1960).
5. I. Tănăsescu, și A. Silberg, Bull. Soc. chim. France, **3**, 2383 (1936).
6. R. B. Davis și L. C. Pizzini, J. Org. Chem., **25**, 1884 (1960).
7. R. K wok, și P. Franc, J. Org. Chem., **33**, 2880—3 (1968).
8. H. Brockmann și H. Muxfeld, Chem. Ber., **89**, 1379 (1956).

## ОБ АКРИДОНАХ (XXXVII)

*Получение 6-нитро-1, 4-диметоксиакридона посредством реакции Тэнэсеску*

(Резюме)

Авторы статьи получили метоксиакридоны посредством реакции Тэнэсеску; такие соединения могут представлять интерес как аналоги важных природных продуктов — акридоновых алкалоидов, которые обладают многочисленными физиологическими действиями.

Путём конденсации 2,4-динитро-бензальдегида с диметилэфиром гидрохинона получился 6-нитро-2',5'-диметокси-С-фенилантранил (I), который посредством термической изомеризации привёл к получению акридона (II). Акридон (II) был получен и путём циклизации 5-нитро-2',5'-диметоксидифениламино-2-карбоновой кислоты (III) в присутствии полифосфорной кислоты, а путём циклизации оксихлоридом фосфора получился 9-хлоракридин (IV).

## SUR LES ACRIDONES (XXXVII)

*L'obtention de la 6-Nitro-1,4-dimétoxyacridone par la réaction Tănăsescu*

(Résumé)

Les auteurs du présent travail se sont proposé de préparer des métoxyacridones par la réaction Tănăsescu, considérant que celles-ci sont à la base d'importants produits naturels (les alcaloïdes acridoniques) qui présentent de multiples actions physiologiques.

Par la condensation de 2,4-dinitro-benzaldéhyde à l'aide de la diméthyléther-hydroquinone, on a obtenu le 6-nitro-2', 5'-dimétoxy-C-phénylanthranyle (I) qui, par isomérisation thermique a conduit à l'obtention de l'acridone (II). L'acridone (II) a été obtenue aussi par la cyclisation de l'acide 5-nitro-2',5'-dimétoxydiphénylamino-2-carboxylique (III) à l'aide d'acide polyphosphorique: par la cyclisation à l'oxychlorure de phosphore on a obtenu la 9-chloracridine (IV).

## KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XXIV)

The Hydrogen-Bis-1,2-Cyclopentanedion-Dioximato-Di-Selenocyanato-Cobalt(III)  
Acid and the Aqueation Kinetics of the  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  Ion

CSABA VÁRHELYI, IOAN ZSAKÓ and ZOLTÁN FINTA

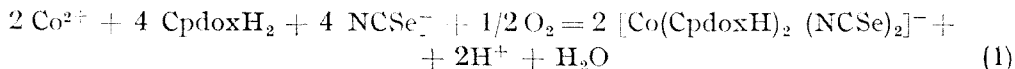
The selenocyanate ion forms with transition metals and metal-(II), (III)-amines a series of well crystallizing salts. As compared to the thiocyanato complexes, the number of the selenocyanato coordination compounds, reported in the chemical literature, is rather small. Several compounds of  $[\text{Me}(\text{II})(\text{Urtrop})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NCSe})_2$  and  $[\text{Me}(\text{II})(\text{py})_4](\text{NCSe})_2$  types have been reported by Spacu and Ripan [1]. A great number of metal (II), (III) — amine salts have been prepared and characterized by Spacu and Macarovici [2]. Complex acids of the type  $\text{H}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$  and  $\text{H}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]$  have been synthesized by Spacu and Armeanu [3]. Analytical methods for the volumetric [4], potentiometric [3] and conductometric [6] determination of the NCSe ion in simple and complex compounds have been worked out by Ripan.

In our earlier papers [7,8], the synthesis of several selenocyanato derivatives of cobalt(III) —  $\alpha$ -dioximino chelates has been reported.  $\text{R}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$  and  $\text{R}[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NCSe})_2]$  type complex salts have been obtained and characterized. In the above formulae R stands for a cation,  $\text{DH}_2$  for dimethylglyoxime,  $\text{NioxH}_2$  for 1,2-cyclohexanediondioxime.

The first chelate compounds of cobalt (III) with 1,2-cyclopentanediondioxime ( $\text{CpdoxH}_2$ ) have been obtained by us, by treating  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  with this alicyclic dioxime [9].

$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Am})_2] \text{X}$  type complexes have been synthesized by oxidizing cobalt(II)-salts in the presence of  $\text{CpdoxH}_2$  and of aromatic amines (Am) [10].

By bubbling air through a mixture of aqueous solutions of cobalt(II)acetate,  $\text{KCNSe}$  and  $\text{CpdoxH}_2$ , a new monovalent complex anion is obtained, accordingly to the following equation:



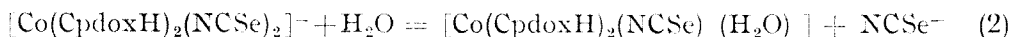
By adding hydrochloric acid to the resulting solution, the  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  acid can be made free.

The diselenocyanato complex acid is lightly soluble in dimethylformamide and forms a series of well crystallizing salts with mono- and bivalent metal ions,

with complex cations of metal(II), (III) — amine type and with the chlorhydrates of some organic N-bases. Similarly to the  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$  and  $\text{H}[\text{Co}(\text{NioxH})_2](\text{NCSe})_2]$  complex acids, also the  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  acid gives binary salts with the  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]^+$  and  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Am}_2]^+$  type cations. These salts can be obtained as beautiful crystalline precipitates, by adding a  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  solution in dimethylformamide to the aqueous alcoholic solution of  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]\text{Br}$  and  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Am}_2]\text{Br}$ , respectively.

The synthesis and characterization of 11 new complex salts, containing the above mentioned complex anion, will be given in the experimental part.

In aqueous solutions the  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  ion shows a similar behaviour, as the analogous dimethylglyoxime and cyclohexanediondioxime derivatives, i.e. an aquation reaction occurs:



In acid solutions the liberated selenocyanat ion decomposes instantaneously. Cyanide ion and elementary selenium are formed.

The aquation kinetics of the analogous  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  and  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  ions has been studied in our earlier papers [7,8].

As shown there, the aquation reaction does not lead to an equilibrium, contrarily to the analogous thiocyanato complex:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]^-$  [11], since the liberated NCSe ion is very instable. The aquation implies the exchange of a single NCSe ligand, contrarily to the  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$  type complexes with  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ , where the second halogen is exchanged, too [12-14]. This difference of behaviour was explained with the  $\pi$ -bonds, which are formed between the central cobalt ion and the coordinated NCS and NCSe ligands. These  $\pi$  — bonds must be responsible for the higher activation energies, as compared with the halogeno derivatives. Due to these large activation energies, the aquation of the NCS and NCSe containing derivatives can be followed only at higher temperatures.

The kinetics of reaction (2) has been studied between 75 and 90 °C, in aqueous solutions, in the presence of  $5 \cdot 10^{-3}$  M nitric acid. This concentration of the mineral acid is enough to hinder the basic hydrolysis of the studied complex. The kinetics of the process has been followed by means of gravimetric determination of the non-transformed complex ions. As precipitating agent  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2]\text{NO}_3$  has been used. This method enabled us to perform a plot of  $\lg \frac{c_0}{c}$  versus  $t$  ( $c_0$  and  $c$  stand

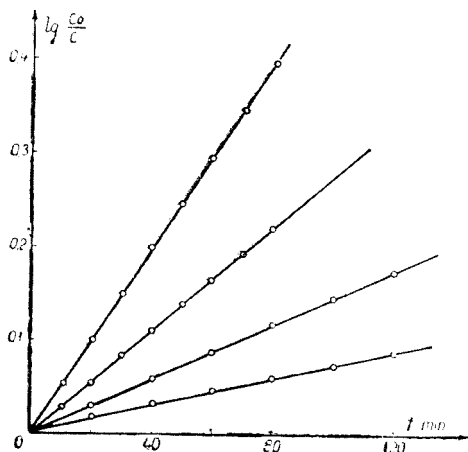


Fig. 1. Determination of first order rate constants for reaction (2).

a — 75 °C, b — 80 °C, c — 85 °C, d — 90 °C.

for the initial and for the actual concentration of the studied complex ion).

As seen from Fig. 1, the plot is perfectly linear, i. e. reaction (2) does not lead to an equilibrium, and from the slope of the obtained straight lines first order rate constants can be derived for this reaction. The mean values of these rate constants are presented in Table I.

Table 1

First order rate constants of reaction (2)

t °C	75	80	85	90
$k \cdot 10^5, s^{-1}$	2.84	5.60	10.5	19.3

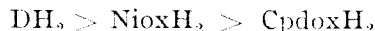
A plot of  $\lg k$ , versus  $1/T$  gives a straight line, too, as seen from Fig. 2. The parameters of the Arrhenius' equation have been derived from experimental rate constants by means of the least square method. Errors have been calculated accordingly to Student's  $t$ -criterion, by using tabulated  $t_{0.95}$ -values. The obtained results are presented in Table 2. In the same table are presented the kinetic parameters of the aquation process, obtained earlier for the other two bis- $\alpha$ -dioximato-diselenocyanato complexes [7,8].

Table 2

Kinetic parameters of the aquation reaction

complex ion	$E_a$ kcal/mole	$\lg Z$	$S \pm$ e.u.
$[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$	$31.9 \pm 0.6$	$15.5 \pm 1.8$	12.0
$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$	$32.5 \pm 0.9$	$15.5 \pm 2.5$	12.0
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$	$33.0 \pm 1.0$	$16.1 \pm 2.1$	14.7

The activation energy decreases in the series



This is perhaps due to the systematic variation of the crystal field strength in the above series. The activation entropy seems to decrease in the same order, though for the  $\text{NioxH}_2$  and  $\text{CpdoxH}_2$  derivatives the same value has been obtained.

Concerning the mechanism of the reaction, one can presume it to be  $S_N1$ . The considerably positive activation entropy value pleads for this presumption, since the dissociation of the complex ion leads to the formation of an intermediate without electrical charge, i. e. to the decrease of the hydration.

### Experimental Part

*Potassium selenocyanate*:  $\text{KCNSe}$  has been obtained by melting a mixture of  $\text{KCN}$  and selenium (molar ratio 1:1) [15].

*Synthesis of  $H[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$* : 12.6 g of 1,2-cyclopentanedionedioxime ( $\text{CpdoxH}_2$ ) (100 m-moles) and 14.0 g of potassium-selenocyanate (100 m-moles) are solved in 300 ml of water-ethanol mixture (1:3). 12.5 g of cobalt acetate (50 m-moles) are solved in 100 ml water and it is added to the former solution. The mixture is oxydized by bubbling air during 6-7 hours. After the completion of the oxydation the mixture is filtered in order to remove the oxydation by-products and some selenium. To the obtained dark brown liquid

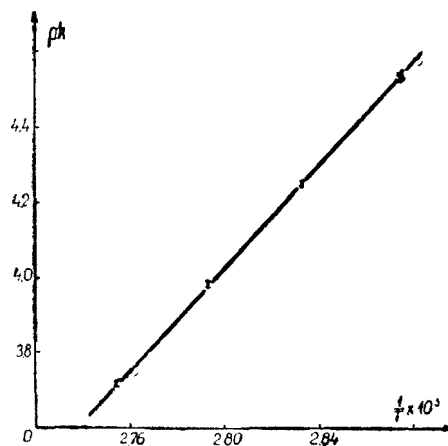


Fig. 2. Determination of the activation energy and  $\lg Z$  for reaction (2).

100 ml of conc. hydrochloric acid is added in small amounts. After a short time the complex acid is separated as a dark brown brilliant crystalline mass. *Refinement of the raw product.* The crystalline mass is filtered, solved in 20 ml dimethylformamide and added drop by drop, to 100 ml of 10 per cent hydrochloric acid. The diselenocyanato-acid crystallizes in form of brilliant, red-brown square plates.

Yield: 70 per cent

*Analysis:* Found: Co 11,30, N 16,15, Se 29,86

From  $\text{H}[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NCSe})_2]$  (Mol. weight calcd. 524.15)

Calcd. Co 11.24, N 16.03 Se 30.13

*Synthesis of some complex salts of the  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2](\text{NCSe})_2$  and  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  types.* For the double exchange reaction 5 m-moles of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]\cdot\text{Br}$  or  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2]\text{Br}$  in 100–150 ml ethanol and 3 m-moles of  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]\text{H}$  in 5 ml dimethylformamide are used. After a standing of 30–60 minutes, the obtained crystalline precipitate is filtered, washed with water and dried on air. (See Table 3.)

Table 3

**Some new binary complex salts of the type:**  
 $[\text{Co}(\text{dioxime})_2(\text{amine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$

No.	Formula	Mol. weight calcd.	Yield (%)	Appearance	Analysis		
					Calcd.	Found	
1.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2]\cdot\text{A}$	970.5	95	Sparkling brown prisms	Co N	12.14 17.32	12.25 17.44
2.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-toluidine})_2]\cdot\text{A}$	1026.6	75	Brown needles	Co N	11.48 16.37	11.60 16.50
3.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{aniline})_2]\cdot\text{A}$	998.5	65	Brown prisms	Co	11.80	11.70
4.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-anisidine})_2]\cdot\text{A}$	1058.6	60	Brown rhombohedral plates	Co N	11.13 15.88	10.96 15.74
5.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-phenetidine})_2]\cdot\text{A}$	1086.6	70	Brilliant, thin, brown hexagonal plates	Co N	10.84 15.47	10,70 15,30
6.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Cl-aniline})_2]\cdot\text{A}$	1067.4	75	Yellow-brown needles	Co	11.04	11.16
7.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-Cl-aniline})_2]\text{A}\cdot$	1119.5	65	Brown, rhombohedral prisms	Co	10.53	10.41
8.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-anisidine})_2]\cdot\text{A}$	1110.7	60	Brown dendrites	Co N	10.61 15.13	10.68 15.24
9.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{o-phenetidine})_2]\cdot\text{A}$	1133.5	50	Brown romb. prisms	Co N	10.40 14.83	10.31 15.06
10.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{aniline})_2]\cdot\text{A}$	1050.6	60	Irregular brown dendrites	Co N	11.22 16.00	11.33 15.91
11.	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{p-toluidine})_2]\cdot\text{A}$	1078.7	70	Irregular brown plates	Co N	10.93 15.58	10.77 15.47

„A” =  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$

The initial compounds,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amine})_2]\text{Br}$  and  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2]\text{Br}$  were synthesized by means of the usual method, consisting in the air oxydation of a mixture of cobalt (II) acetate, dimethylglyoxime (or 1,2-cyclohexane dione dioxime) and organic amines (molar ration 1:2:3) in 70 per cent ethanol. The bromides were obtained by adding conc. NaBr solution to the oxydized solution.

*Analysis.* The cobalt content of the sample was determined complexometrically in the presence of murexid, after destroying the organic components, by boiling the sample with conc. sulfuric acid and some crystals of  $\text{KNO}_3$ . Nitrogen was determined by Dumas method.

*Kinetic measurements.* The non transformed complex ion  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  was determined gravimetrically in form of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ . During the kinetic runs samples of 10–25 ml were taken and treated with 10 ml of a 2 per cent solution of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2]\text{NO}_3$ . After a standing of 10–15 min, the brown, crystalline precipitate was filtered on a Goochfilter (1 G<sub>4</sub>) it was washed with  $3 \times 10$  ml water, dried 2 hours at 105° C and weighed.

*Thermal stability of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ .* The thermogravimetric curve of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ , given in Fig. 3., shows this salt to be stable under 170°C. Up to this temperature no weight loss was observed. At higher temperature the pyrolysis of the salt occurs, without the formation of any stable intermediates. The decomposition temperature is about 210°C. Final product of the pyrolysis is  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at 900°C.

The relatively high decomposition temperature of the complex salt enables us to determine gravimetrically the  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  ion in the above mentioned form, by drying it at 105–110°C.

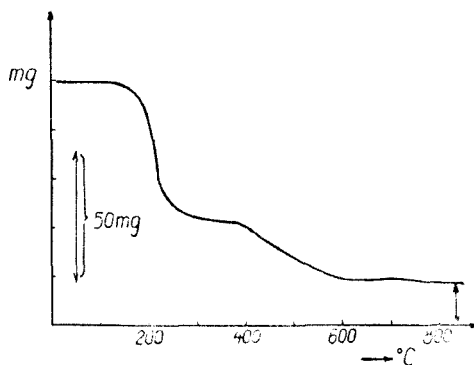


Fig. 3. Thermogravimetric curve of  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{pyridine})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ . (Heating rate: 10°C/min.)

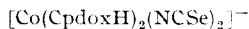
(Received November 9, 1969)

#### REFERENCES

1. G. Spacu and R. Ripan, *Bul. Soc. Șt. Cluj*, **4**, 3 (1928).
2. G. Spacu and C. Gh. Macaroviici, *Bul. Soc. Șt. Cluj*, **5**, 169 (1930); **6**, 95, 401 (1931/1932).
3. G. Spacu and V. Armeanu, *Bul. Soc. Șt. Cluj*, **5**, 294 (1930); **6**, 64, 529 (1931/1932).
4. R. Ripan, *Z. analyt. Chem.*, **94**, 331, 335 (1932); **99**, 109 (1934); **100**, 405 (1934).
5. R. Ripan, *Z. analyt. Chem.*, **104**, 14 (1936); **105**, 410 (1936).
6. R. Ripan, *Z. analyt. Chem.*, **107**, 111 (1936).
7. Cs. Várhelyi, J. Zsakó and Z. Finta, *Monath. in press.*
8. Cs. Várhelyi, Z. Finta and J. Zsakó, *Z. anorg. Chem.*, *in press.*
9. Cs. Várhelyi and L. Szotyori, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1049 (1965).
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi and L. Szotyori, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **13**, (2) 79 (1968).
11. Z. Finta, Cs. Várhelyi and J. Zsakó, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, *in press.*
12. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and Z. Finta, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, **14**(1), 51 (1969).
13. Cs. Várhelyi, Z. Finta and J. Zsakó, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1133 (1969).
14. Z. Finta, J. Zsakó and Cs. Várhelyi, *Z. physik. Chem.*, (Leipzig), **242**, 200 (1969).
15. W. C. Ferneli us, *Inorganic Syntheses*, Mc Graw-Hill-Book, New-York, 1946, **II**, p. 186.

CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢIILOR DE SUBSTITUŢIE LA  
COMBINAŢIILE COMPLEXE (XXIV)

*Acidul hidrogen-bis-1,2-ciclopentandiondioxim-diselenocianato-cobaltiat şi cinetica de activizare a ionului*



(R e z u m a t)

S-a sintetizat un nou acid complex monobazic  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  ( $\text{CpdoxH}_2 = 1,2\text{-ciclopentandiondioxim}; \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ), precum şi 11 săruri binare ale acestuia de tipul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ , respectiv  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amină})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ .

S-a urmărit cinetica reacţiei de activizare a anionului acidului complex, în mediu acid, la diferite temperaturi. La reacţie este substituit cu apă un singur ion  $\text{NCSe}^-$ , cu o energie de activare de  $E_a = 31,9$  kcal/mol, entropia de activare fiind de  $S^\ddagger = 12,0$  cal/grad. Rezultatele sînt comparate cu cele obţinute anterior la activizarea ionilor  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  şi  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  ( $\text{DH}_2 = \text{dimetilgioximă}$ ,  $\text{NioxH}_2 = 1,2\text{-ciclohexandiondioximă}$ ).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
(XXIV)

*Водород-бис-1,2-циклопентандиондиоксим-диселеноцианато-кобальтовая кислота и кинетика активации иона  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$*

(Р е з ю м е)

Авторы синтезировали новую одноосновную комплексную кислоту  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$  ( $\text{CpdoxH}_2 = 1,2\text{-циклопентандиондиоксим}; \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ), а также 11 бинарных солей этой кислоты типа  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ , соответственно  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{амин})_2][\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NCSe})_2]$ .

Исследовалась кинетика реакции активации аннона комплексной кислоты в кислой среде, при различных температурах. При реакции замещается водой лишь один ион  $\text{NCSe}^-$ , с энергией активации  $E_a = 31,9$  ккал/моль, причём энтропия активации  $S^\ddagger = 12,0$  кал/градус. Результаты сравниваются с раньше полученными при активации ионов  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$  и  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{NCSe})_2]^-$ . ( $\text{DH}_2 = \text{диметилглиоксим}$ ,  $\text{NioxH}_2 = 1,2\text{-циклогександиондиоксим}$ ).



# A COMPUTER PROGRAM FOR THE CALCULATION OF MOLECULAR COORDINATES

by

JAMES M. HOWELL (Cornell University Ithaca, N. Y.)

*Input to Program.* In this article a Fortran IV computer program is described which will calculate the coordinates of the atoms in a molecule. The input data consists of a) the number of bonds in the bond path, b) some assigned coordinates for a particular atom (the starting or origin atom), and c) for each bond in the bond path the bond length, bond angle,  $\zeta$ , relative to the preceding bond, and a "swing angle",  $\eta$ , based on the Newman type projection diagrams familiar to organic chemists.

To calculate the coordinates of an atom, say  $i$ , we must know the relative orientations of the three bonds leading to  $i$ , involving atoms  $i, j, k, l$ , (fig. 1).

In Fig. 2 the Newman projection is shown and the "swing angle",  $\eta$ , is indicated. It is defined as the counter clockwise angle (looking from  $j$  to  $k$ ) between the projections of bonds  $(l,k)$ <sup>1</sup> and  $(j,i)$  on a plane for which bond  $(k,j)$  is a perpendicular.

The atoms must be numbered and a unique "bond path" chosen so that each atom may be specified in terms of a particular set of three bonds preceding it in the bond path (see Fig. 3).

The coordinates of the starting atom are specified as part of the input, and, therefore, its coordinates are not calculated.

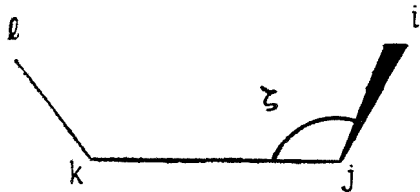


Fig. 1.

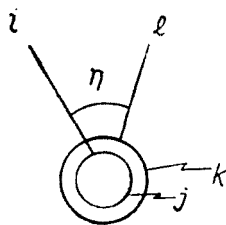


Fig. 2.

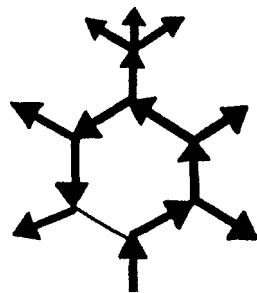


Fig. 3. Bond path for toluene.

<sup>1</sup>Bonds should be thought of as vectors ( $a,b$ ) signifies a bond originating at atom  $a$  and going to atom  $b$ . If the angle between  $(l,k)$  and  $(k,j)$  is  $180^\circ$  it will be necessary to refer further back in the bond path to define the swing angle.

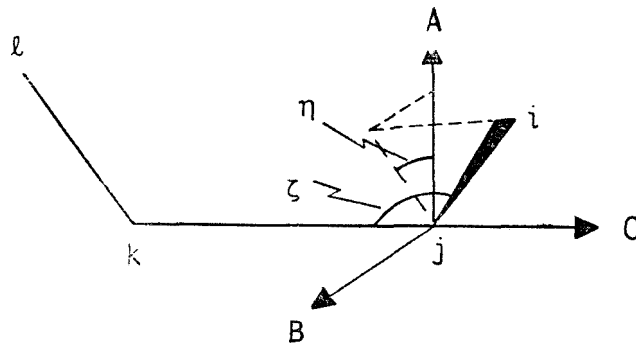


Fig. 4.

*Details of the program.* The input of angles and bond length is expressed in terms of a local coordinate system, A, B, C, centered on atom  $j$  (fig. 4). Axis C is an extension of bond  $(k,j)$  and axis A is the projection of bond  $(l,k)$  onto the plane perpendicular to bond  $(k,j)$  (axis C). The third axis, B, in the local coordinate system is simply defined by the cross product.

$$\hat{B} = \hat{C} \times \hat{A} \quad (1)$$

If we represent the bond  $(j,i)$  as a vector  $\underline{r}_{j,i}$  we may write

$$\underline{r}_{j,i} = a \hat{A} + b \hat{B} + c \hat{C}$$

where,

$$a = |\underline{r}_{j,i}| \cdot \cos(\zeta - \pi/2) \cos \eta$$

$$b = |\underline{r}_{j,i}| \cdot \cos(\zeta - \pi/2) \cdot \sin \eta$$

$$c = -|\underline{r}_{j,i}| \cdot \cos \zeta$$

The unit vectors of the local system are then expressed in terms of the external  $(x,y,z)$  system. The unit vector  $\hat{C}$  may be expressed directly by knowing the directional cosines,  $\theta_x, \theta_y, \theta_z$ , of the  $(k,j)$  bond since this bond defines the direction of unit vector  $\hat{C}$ .

The unit vector  $\hat{A}'$  parallel to  $\hat{A}$  may be obtained from the directional cosines of bonds  $(l,k)$  and  $(k,j)$  and the angle  $\xi$ , another bond angle (Fig. 5). For instance the  $x$  component of  $\hat{A}$  is given by

$$-\theta_{x_1} / \cos(\xi - \pi/2) + \theta_{x_2} \cdot \tan(\xi - \pi/2)$$

where  $\theta_{x_1}$  refers to the  $x$  directional cosine of bond  $(l,k)$  and  $\theta_{x_2}$  the  $x$  directional cosine of bond  $(k,j)$ . The unit vector  $\hat{B}$  may be expressed in terms of  $x, y,$  and  $z$  through Eq. 1 since we have already expressed the unit vectors for A and B.

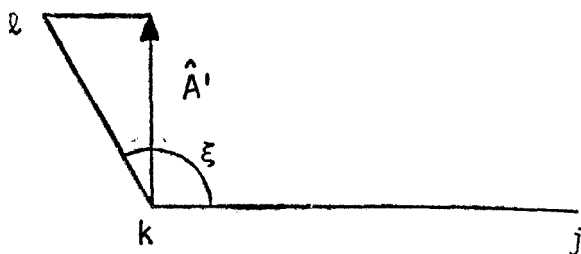


Fig. 5.

A topological map is produced of the molecule within the memory of the computer, so that when the coordinates of a particular atom are to be found the directional cosines of the two preceding bonds in the bond path may be obtained. To do this the array NBAK is arranged so that if we request the value of NBAK ( $J$ ), where  $J$  is the initial atom in bond  $(j,i)$ , the specified element will hold the reference number of the bond for which  $j$  is final atom, i. e., bond  $(k,j)$ . In this way we may trace our way back through to the bond path starting at any given atom and thus may add atoms on at any point on the bond path.

Having calculated the coordinates of atom  $i$  the directional cosines of bond  $(j, i)$  are calculated and stored for future use.

*Initializing parameters.* The overall orientation of the molecule with regard to the coordinate system is specified as follows. The initial atom of the first bond (the atom need not be numbered 1) is assigned arbitrary coordinates as part of the input. In order to have the required two bonds preceding the initial atom the program supplies the two auxiliary bonds,  $i1$  and  $i2$ , as shown in Fig. 6.

The real atoms and bond are in black while the open circles represent auxiliary atoms and the light lines represent auxiliary bonds which are supplied by the program. Bond  $i1$  runs parallel to the  $z$  axis and bond  $i2$  is antiparallel to the  $x$  axis. These two auxiliary bonds are required to specify the first bond and all bonds originating from either of the atoms in the first bond.

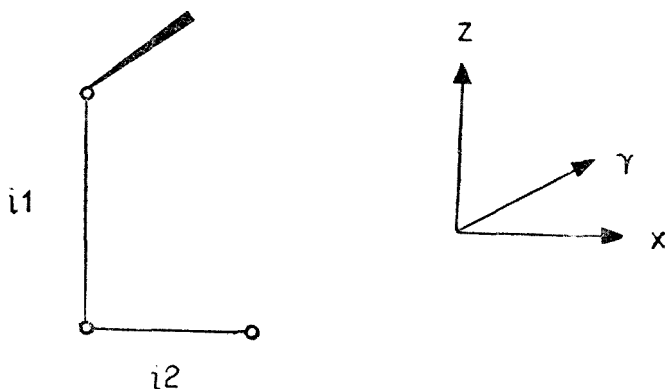


Fig. 6.

*Listing of Program.* The following listing is for the program as run on the IBM 360/65 computer using Fortran IV. The input file is referenced as 5 and the output file is referenced as 6.

```

C PROGRAM TO CALCULATE THE COORDINATES OF A MOLECULE
C ALL BONDS SHOULD BE THOUGHT OF AS VECTORS HAVING A
C DIRECTION.
C FIRST NUMBER THE ATOMS (UP TO 100) IN ANY ORDER.
C ONE ATOM IS CHOSEN AS THE ORIGIN ATOM AND
C IS ASSIGNED SPECIFIC COORDINATES BRANCHED PATHS
C ORIGINATE FROM THIS ATOM AND GO BY MEANS OF
C THE BONDS TO ALL ATOMS OF THE MOLECULE.
C TO ORIENT THE MOLECULE WITH RESPECT TO THE
C EXTERNAL COORDINATES (X, Y, Z) IT WILL BE NECESSARY
C TO IMAGINE TWO AUXILIARY BONDS PRIOR TO THE
C ORIGIN ATOM. THE FIRST AUXILIARY BOND IS
C PARALLEL TO THE Z AXIS AND THE NEXT FURTHER
C REMOVED AUXILIARY BOND IS ANTI PARALLEL TO THE
C X AXIS.
C *** INPUT***
C CARD 1, NUMBER OF BONDS NEEDED TO SPECIFY EACH
C ATOM WITHOUT REDUNDANCY (I.E. RINGS NEED NOT BE
C CLOSED), (I2)
C CARD 2 TITLE CARD, (8A8)
C CARD 3, COORDINATES OF ORIGIN ATOM, (3F10.5)
C CARDS 4 TO N + 3, (ONE CARD PER BOND), NUMBER OF
C ATOM AT TAIL END OF BOND, NUMBER OF ATOM AT
C HEAD END OF BOND, BOND LENGTH, BOND ANGLE
C (DEGREES), COUNTER CLOCKWISE ANGLE OF SWING
C BETWEEN BOND AND THE BOND WHICH PRECEDES IT
C BY TWO IN THE BOND PATH, WHEN VIEWED FROM
C THE HEAD END OF THE BOND BEING CALCULATED,
C (2I2, 6X, 3F10.5). THE LATTER BOND IS USED AS
C THE ORIGIN OF ANGULAR MEASUREMENT.
C ONE BATCH OF DATA MAY BE PLACED AFTER ANOTHER
C AFTER ALL DATA PLACE A BLANK CARD
C     J. M. HOWELL, CORNELL UNIVERSITY
C     ITHACA, N.Y., U.S.A.
IMPLICIT REAL *8 (A-H, O-Z)
DIMENSION DC(3,100),ETA(100),DEL(3),CO(3),C(3,100),
*R(100),ZETA(100),NI(101),NF(100),NBACK(101),AB(8)
DATA DC(1,1),DC(3,2),DC(2,1),DC(3,1),DC(1,2),DC(2,2),
*ETA(2), ZETA(2),NI(2),NBACK(101)/-1.DO,1.DO,5*O.DO,90.DO,101,1/
FAC = 3.14159265358979/180.0000000000000
1000 READ(95,1) N
1   FORMAT (I2)
   IF(N.EQ.O) STOP
   READ(5,33) AB
33  FORMAT(8A8)
   WRITE(6,34) AB
34  FORMAT(' ', 8A8)
   M = N + 2
   READ (5,2) CO(1),CO(2),CO(3)
2   FORMAT(3F10.5)
   READ(5,21)(NI(I),NF(I),R(I),ZETA(I),ETA(I),I = 3,M)
21  FORMAT(2I2,6X,3F10.5)
   NIT = NI(3)
   NBACK(NIT) = 2
   DO 22 I = 1,3
22  C(I,NIT) = CO(I)
   WRITE (6,30)

```

```

30  FORMAT('OBOND',T9,'ATOMS',T21,'BOND',T33,'BOND',
      *T44,'SWING',T55,'COORDINATES OF I',T91,'COORDINATES OF J',
      *T125,'CHECK ON'/T2,'NO.',T9,'I',T19,'LENGTH',T32,
      *'ANGLE',T44,'ANGLE',T60,'X',T72,'Y',T84,'Z',T96,'X',T108,
      *'Y',T120,'Z',T127,'LENGTH'/)
      DO 10 NBOND = 3,M
      NFT = NF(NBOND)
      NIT = NI(NBOND)
      NBACK(NFT) = NBOND
      TEST = DABS(ZETA(NBOND) - 180.DO)
      IF(TEST.GT..000001) GOTO35
      NBAK1 = NBACK(NIT)
      DEL(1) = R(NBOND)*DC(1,NBAK1)
      DEL(2) = R(NBOND)*DC(2,NBAK1)
      DEL(3) = R(NBOND)*DC(3,NBAK1)
      GO TO 36
35  RS = R(NBOND)*DSIN(ZETA(NBOND)*FAC)
      ALOC = RS*DCOS(ETA(NBOND)*FAC)
      BLOC = RS*DSIN(ETA(NBOND)*FAC)
      CLOC = -R(NBOND)*DCOS(ZETA(NBOND)*FAC)
      NBAK1 = NBACK(NIT)
37  NNIT = NI(NBAK1)
      NBAK2 = NBACK(NNIT)
      ZETA1 = ZETA(NBAK1)
      TEST = DABS(ZETA1 - 180.DO)
      IF(TEST.GT..000001) GOTO38
      NBAK1 = NBAK2
      GO TO 37
38  ZETA1 = ZETA1*FAC
      SINZ = DSIN(ZETA1)
      TANZ = DTAN(ZETA1 - 1.57079632679489)
      DEL(1) = (TANZ*DC(1,NBAK1) - (DC(1,NBAK2)/SINZ))*ALOC
      * + (DC(3,NBAK1)*DC(2,NBAK2) - DC(2,NBAK1)*DC(3,NBAK2))*BLOC/SINZ
      * + DC(1,NBAK1)*CLOC
      DEL(2) = (TANZ*DC(2,NBAK1) - (DC(2,NBAK2)/SINZ))*ALOC
      * + (DC(1,NBAK1)*DC(3,NBAK2) - DC(3,NBAK1)*DC(1,NBAK2))*BLOC/SINZ
      * + DC(2,NBAK1)*CLOC
      DEL(3) = (TANZ*DC(3,NBAK1) - (DC(3,NBAK2)/SINZ))*ALOC
      * + (DC(2,NBAK1)*DC(1,NBAK2) - DC(1,NBAK1)*DC(2,NBAK2))*BLOC/SINZ
      * + DC(3,NBAK1)*CLOC
36  DO 6 I = 1,3
      DC(I,NBOND) = DEL(I)/R(NBOND)
6  C(I,NFT) = DEL(I) + C(I,NIT)
      CK = 0.
      DO 205 I = 1,3
205  CK = CK + DEL(I)**2
      CK = DSQRT(CK)
      N2 = NBOND - 2
10  WRITE(6,7) N2,NIT,NFT,R(NBOND),ZETA(NBOND),
      *ETA(NBOND),(C(J,NIT),J = 1,3),(C(J,NFT),J = 1,3),CK
7  FORMAT(I3,3X,2I3,10F12.4)
      WRITE(6,31)
31  FORMAT(///T4,'ATOM',T19,'X',T31,'Y',T43,'Z')
      NA = N + 1
      WRITE(6,32)(J,(C(I,J),I = 1,3),J = 1,NA)
32  FORMAT(I7,3F12.8)
      GO TO 1000
      END

```

Sample Input. Below is input for toluene numbered as in Fig. 7.

The origin atom is  $H_{10}$  which is located at  $x = -2.0$ ,  $y = 0.0$ ,  $z = 0.0$ . The mirror plane of the molecule contains the  $x$  axis.

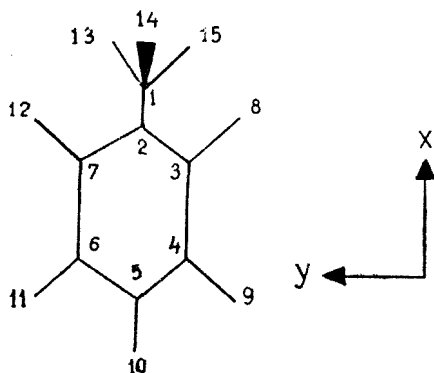


Fig. 7.

col. 1				
14				
TOLUENE				
col. 5		col. 15	col. 25	
-2.0		0.0	0.0	
col. 1	col. 3	col. 15	col. 25	col. 35
10	05	1.09	90.	0.
05	04	1.4	120.	270.
04	03	1.4	120.	180.
03	02	1.4	120.	0.
02	07	1.4	120.	0.
07	06	1.4	120.	0.
06	11	1.09	120.	180.
04	09	1.09	120.	0.
03	08	1.09	120.	180.
02	01	1.40	120.	180.
07	12	1.09	120.	180.
01	15	1.09	109.	30.
01	13	1.09	109.	150.
01	14	1.09	109.	270.

*Acknowledgment.* The author wishes to thank Prof. Roald Hoffmann of Cornell for making the computer time available.

(Received October 30, 1969)

## UN PROGRAM PENTRU CALCULAREA COORDONATELOR MOLECULARE

(R e z u m a t)

În lucrarea de față se descrie un program în limbajul Fortran IV care permite calcularea coordonatelor atomilor dintr-o moleculă.

Datele inițiale necesare calculului sînt:

- Numărul de legături din moleculă considerată.
- Coordonatele unui atom oarecare din moleculă plasat în originea axelor de coordonate.
- Pentru fiecare legătură din moleculă este necesar să se cunoască unghiul  $\zeta$  format de legătura considerată cu legătura precedentă, precum și unghiul de rotație  $\eta$  care se evaluează pe baza diagramei de proiecție de tip Newman utilizată în chimia organică.

## ПРОГРАММА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КООРДИНАТ

(Резюме)

Автор статьи описывает программу в языке Фортран IV, которая позволяет вычисление координат атомов в молекуле.

Начальные данные, необходимые для вычисления, следующие:

- Число связей в рассматриваемой молекуле.
- Координаты определенного атома молекулы, находящегося в начале координат.
- Для каждой связи в молекуле необходимо знать угол  $\zeta$ , образованный рассматриваемой связью с соседней связью, а также угол вращения  $\eta$ , который оценивается на основе проекционной диаграммы типа Ньюмана, использованной в органической химии.

## KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XXV)

Solvation of  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidine})_2]^-$  and  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-phenetidine})_2]^-$  Complex  
Ions in Ethanol-Water Mixtures

IOAN ZSAKÓ

The first kinetic study on solvation of Reinecke salt like compounds has been made by Adams on [1]. This author studied the solvation of the Reinecke salt  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  and reported a ligand exchange reaction, consisting in the replacement of  $\text{NCS}^-$  ions by solvent molecules. A constant ratio of about 2 has been observed between the concentration of the liberated  $\text{NCS}^-$  ions and the concentration of the transformed complex ion. Ammonia is not liberated during the solvation process.

In our previous papers [2–4] the solvation of Reinecke salt like compounds  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]\text{X}$  has been studied in ethanol-water mixtures. *Am* means aniline, *p*-toluidine and *p*-phenetidine, respectively. Our experiments have shown two parallel ligand exchange reactions to occur, the replacement of an  $\text{NCS}^-$  ion, followed instantaneously by the exchange of a second  $\text{NCS}^-$  ion, and the replacement of an amine molecule, perhaps with an alcohol molecule, since the reaction is of first order with regard to ethanol. The rate of the  $\text{NCS}^-$  replacement is less in acid solutions, the basic hydrolysis being hindered by hydrogen ion concentrations above  $10^{-3}$  m. Contrarily, the amine replacement is accelerated by hydrogen ions.

In our earlier papers, as well as in Adamson's paper, the presence of free  $\text{NCS}^-$  ions has been reported in the fresh solutions. In spite of this, the experimentally found  $\text{NCS}^-$  concentration has been considered to be identical with the concentration of the  $\text{NCS}^-$  liberated during the solvation process. Correctly, calculations must be carried out with corrected concentrations, taking in account the zero time free  $\text{NCS}^-$  ion concentration. This is why, in the present paper, the rate constants of the two parallel reactions were recalculated. The apparent rate constants, determined colorimetrically by measuring the concentration of the non-transformed complex ion, are not affected by the above mentioned error. Thus, these constants have the values, reported earlier [3, 4].

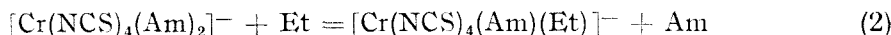
The concentration of the free  $\text{NCS}^-$  ions has been determined colorimetrically as  $\text{FeNCS}^{2+}$ . By using our earlier experimental data [3, 4] a plot of extinction versus time has been performed. By extrapolation of the obtained colorimetric curves, the zero time extinction has been determined and all colorimetric data have been corrected with this value. The such obtained concentrations of  $\text{NCS}^-$  ions can be considered to be the concentration of the  $\text{NCS}^-$  ions liberated by the solvation process. These concentrations have been used for further calculations.

First the ratio  $r = [\text{free NCS}^-]/[\text{transformed complex}]$  was recalculated. The concentration of the transformed complex has been calculated on the basis of the apparent rate constants, calculated by

means of the Arrhenius equation, by using the activation energy and activation entropy values reported in our earlier papers [3, 4]. A plot of the obtained  $r$  values versus the transformation degree  $\alpha$  of the initial complex, gave similar curves as before, namely a single curve was obtained irrespectively to the working temperature (Fig. 1).

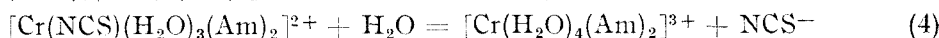
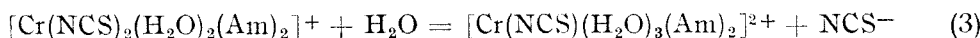
The ratio  $r$  had a practically constant value at the beginning of the solvation process and later showed an increase, dependent upon the composition of the solvent. High water content of the solvent ensures higher  $r$  values and the increase of  $r$  begins earlier and it is more important (Fig. 2).

As it was shown earlier [2-4], our experimental results plead for the following two parallel solvation reactions:



where Et stands for ethanol.

The first stage of solvation can be followed by other successive reactions, leading to the increase of the free  $\text{NCS}^-$  ion concentration. Reaction (1) can be followed by reactions



Reaction (2) by

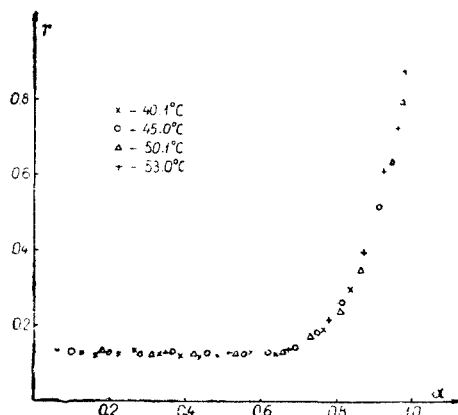
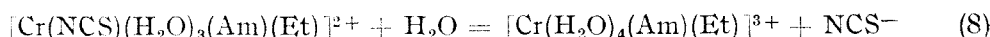
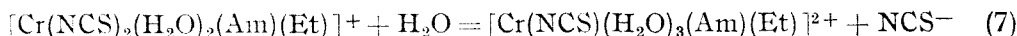
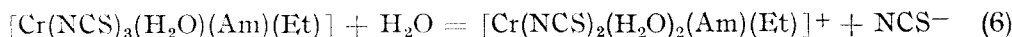


Fig. 1. Ratio  $r = [\text{NCS}^-]/(c_0 - c)$  versus transformation degree of the initial complex ion  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-phenetidine})_2]^-$  in ethanol 72.7 per cent.

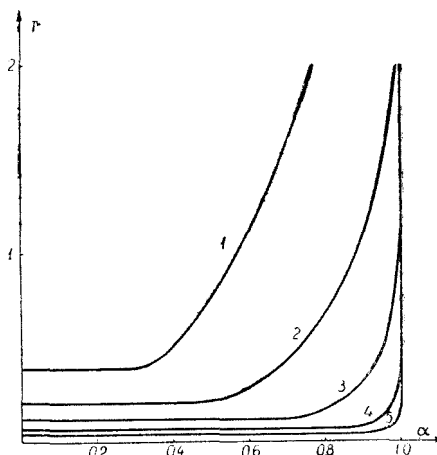


Fig. 2. Ratio  $r$  versus transformation degree of the initial complex ion  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidine})_2]^-$  in various solvents. Ethanol content: 1 - 16.2 p.c.; 2 - 24.2 p.c.; 3 - 48.5 p.c.; 4 - 72.7 p.c.; 5 - 97.0 p.c.



Besides the above reactions 11 other reactions involving also the replacement of amine molecules can be imagined.

Since experimentally only the concentration of two species have been followed, namely of the  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]^-$  and  $\text{NCS}^-$  ions, it is obvious, that from our experimental data can not be derived all the 19 rate constants. On the basis of the variation of the  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]^-$  ion concentration overall rate constants  $k$  can be derived, representing the sum of the rate constants of reaction (1) and (2). By using the initial values of ratio  $r$ , obtained from the first part of the kinetic curves, it is possible to decompose the overall rate constant  $k$  in the individual rate constants of reaction (1) and (2), by means of the formulae

$$k_1 = k \frac{r}{2} \text{ and } k_2 = k \left(1 - \frac{r}{2}\right) \quad (9)$$

The initial values of the ratio  $r$  have been determined graphically, by using the plots of  $r$  versus  $\alpha$ , and they correspond to the constant value observed at the beginning of the solvation process. These values are given in Table 1.

Table 1

 Initial values of the ratio  $r$  in various solvents

	Ethanol content, per cent volume				
	16.2	24.2	48.5	72.7	97.0
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidine})_2]^-$	0.390	0.200	0.120	0.065	0.040
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-phenctidine})_2]^-$	—	0.270	0.200	0.130	0.090

They are less, than the values given earlier [3, 4]. This means, that in reality the rate constants of reaction (1) are less, than reported in our previous papers. More correct data are presented in Table 2.

Table 2

 Rate constants of reaction (1) ( $k_1 \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$ )

	Ethanol content, per cent volume									
	16.2		24.2		48.5		72.7		97.0	
	t °C	$k_1$	t °C	$k_1$	t °C	$k_1$	t °C	$k_1$	t °C	$k_1$
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidine})_2]^-$	42.0	1.08	40.1	0.75	40.5	0.85	40.1	0.79	40.1	0.65
	47.0	2.32	45.0	1.54	45.0	1.55	45.0	1.47	45.0	1.19
	52.0	4.84	50.1	3.19	50.1	2.99	50.1	2.74	50.1	2.16
	—	—	53.0	4.78	55.0	5.52	53.0	3.87	55.0	3.80
	—	—	—	—	60.5	10.7	—	—	—	—
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-phenctidine})_2]^-$	—	—	40.1	0.63	40.1	0.64	40.2	0.66	40.2	0.72
	—	—	45.1	1.26	45.0	1.25	45.0	1.20	45.0	1.26
	—	—	50.1	2.46	50.1	2.37	50.1	2.23	50.1	2.25
	—	—	53.5	3.85	54.8	4.27	55.0	3.95	55.0	3.85

As seen from Table 2, the rate constants  $k_1$  are very little influenced by the composition of the solvent. This pleads for a dissociation mechanism  $\text{S}_{\text{N}}1$ . The activated complex in the transition state must have a co-ordination number of 5 or 4. If it is 5, the replacement of the first NCS is followed instantaneously by the replacement of the second NCS. If it is 4, the two NCS ions are exchan-

ged simultaneously. The exchanged NCS ions are replaced by water molecules, but their replacement by ethanol molecules cannot be excluded either. The nature of the amine molecules has no significant influence upon the rate constants.

For reaction (2) the relation (9) gives the rate constants presented in Table 3.

Table 3

Apparent rate constants of reaction (2) ( $k_2 \cdot 10^4$ , s<sup>-1</sup>)

	Ethanol content, per cent volume									
	16.2		24.2		48.5		72.7		97.0	
	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	42.0	0.45	40.1	0.67	40.5	1.32	40.1	2.35	40.1	3.19
	47.0	0.96	45.0	1.39	45.0	2.42	45.0	4.36	45.0	5.81
	52.0	2.00	50.1	2.94	50.1	4.68	50.1	8.16	50.1	10.6
	—	—	53.0	4.30	55.0	8.65	53.0	11.5	55.0	18.6
	—	—	—	—	60.5	16.8	—	—	—	—
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	—	—	40.1	0.40	40.1	0.58	40.2	0.95	40.2	1.54
	—	—	45.1	0.80	45.0	1.13	45.0	1.73	45.0	2.69
	—	—	50.1	1.57	50.1	2.13	50.1	3.21	50.1	4.79
	—	—	53.5	2.47	54.8	3.85	55.0	5.68	55.0	8.19
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Their values are highly influenced by the composition of the solvent, increasing sensibly with increasing ethanol concentration. These apparent rate constants, divided with molar concentration of the ethanol, give nearly the same values for a given temperature.

Thus, reaction (2) can be considered to be a second order reaction. Its mechanism is probably S<sub>N</sub>2 and the activated complex, of co-ordination number 7 contains a molecule of ethanol. The obtained second order rate constants of reaction (2) are given in Table 4.

Table 4

Second order rate constants of reaction (2) ( $k'_2 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>)

	Ethanol content, per cent volume									
	16.2		24.2		48.5		72.7		97.0	
	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>	t °C	k <sub>2</sub>
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	42.0	1.54	40.1	1.54	40.5	1.52	40.1	1.80	40.1	1.83
	47.0	3.30	45.0	3.18	45.0	2.78	45.0	3.34	45.0	3.33
	52.0	6.87	50.1	6.75	50.1	5.37	50.1	6.24	50.1	6.07
	—	—	53.0	9.87	55.0	10.00	53.0	8.81	55.0	10.7
	—	—	—	—	60.5	19.3	—	—	—	—
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	—	—	40.1	0.92	40.1	0.66	40.2	0.73	40.2	0.88
	—	—	45.1	1.84	45.0	1.30	45.0	1.32	45.0	1.54
	—	—	50.1	3.60	50.1	2.44	50.1	2.46	50.1	2.74
	—	—	53.5	5.66	54.8	4.42	55.0	4.34	55.0	4.69
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

As seen, the influence of the nature of the amine is sensible. The rate constants are less in the case of the *p*-phenetidine derivative, than for the corresponding *p*-toluidine derivative. The influence

of mineral acids has been studied in 24.2 per cent ethanol solutions, by adding perchloric acid to the samples. This influence has been also re-evaluated on the basis of corrected colorimetric data. The general picture remained the same, but the obtained  $r$  values are less than given before [3, 4].

Table 5

Influence of perchloric acid upon the ratio  $r$  in ethanol 24.2. per cent

Complex ion	Conc. of HClO <sub>4</sub> , mole/l					
	3·10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0.185	0.160	0.125	0.105	0.090	0.075
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0.234	0.176	0.146	0.132	0.125	0.118

Rate constants of reaction (1) have been found to be less, too, than reported earlier. These constants showed a systematic decrease with increasing hydrogen ion concentration and had a practically constant value if the hydrogen ion concentration exceeded about 10<sup>-3</sup> m. The nature of the amine has no significant influence upon the rate constants  $k_1$ , although they are a little less in the case of the *p*-phenetidine derivative.

Table 6

Influence of perchloric acid upon the rate constant of reaction (1) in ethanol 24.2 per cent ( $k_1 \cdot 10^3$ , s<sup>-1</sup>)

Conc. of HClO <sub>4</sub> mole/l	[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>				[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>			
	40°C	45°C	50°C	55°C	40°C	45°C	50°C	55°C
3·10 <sup>-4</sup>	0.62	1.37	2.91	6.06	0.60	1.17	2.21	4.12
10 <sup>-3</sup>	0.58	1.27	2.71	5.66	0.49	0.93	1.74	3.18
3·10 <sup>-3</sup>	0.47	1.02	2.15	4.42	0.44	0.82	1.52	2.76
10 <sup>-2</sup>	0.47	1.00	2.11	4.33	0.43	0.80	1.46	2.60
3·10 <sup>-2</sup>	0.49	1.03	2.10	4.15	0.43	0.79	1.45	2.58
10 <sup>-1</sup>	0.54	1.08	2.12	4.01	0.44	0.81	1.46	2.59

Contrarily, reaction (2) is sensibly accelerated by the presence of hydrogen ions, rate constants  $k_2$  increase with increasing hydrogen ion concentration in all the studied region. The corresponding rate constants are less for the *p*-phenetidine than for the *p*-toluidine derivative.

Table 7

Influence of perchloric acid upon the apparent rate constant of reaction (2) in ethanol 24.2 per cent ( $k_2 \cdot 10^4$ , s<sup>-1</sup>)

Conc. of HClO <sub>4</sub> mole/l	[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>				[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>			
	40°C	45°C	50°C	55°C	40°C	45°C	50°C	55°C
3·10 <sup>-4</sup>	0.61	1.34	2.86	5.94	0.45	0.88	1.67	3.11
10 <sup>-3</sup>	0.67	1.46	3.12	6.51	0.51	0.97	1.81	3.29
3·10 <sup>-3</sup>	0.71	1.53	3.23	6.63	0.56	1.05	1.93	3.50
10 <sup>-2</sup>	0.84	1.81	3.81	7.81	0.61	1.14	2.06	3.68
3·10 <sup>-2</sup>	1.06	2.20	4.45	8.81	0.65	1.19	2.18	3.87
10 <sup>-1</sup>	1.41	2.79	5.44	10.3	0.69	1.28	2.30	4.10

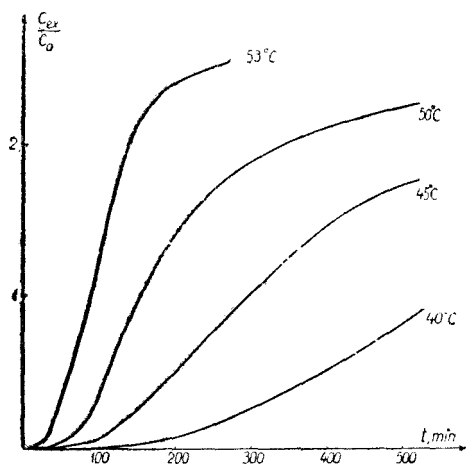


Fig. 3. Influence of the temperature upon the concentration of the liberated  $\text{NCS}^-$ ,  $c_{ex}$  — allover concentration of free  $\text{NCS}^-$  minus the concentration of  $\text{NCS}^-$  liberated during reaction (1), Am — *p*-toluidine. Ethanol content 24.2 p.c.

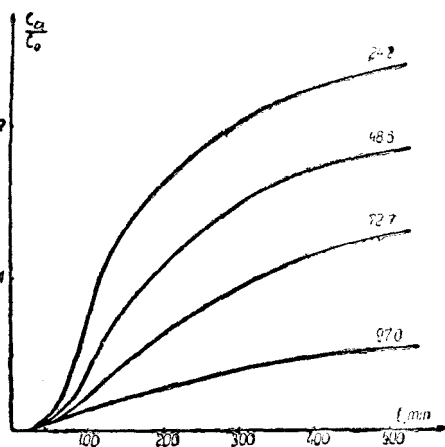


Fig. 4. Influence of the ethanol content upon the concentration of the liberated  $\text{NCS}^-$ ;  $c_{ex}$  allover concentration of free  $\text{NCS}^-$  minus the concentration of  $\text{NCS}^-$  liberated during reaction (1); Am — *p*-toluidine,  $t = 50.1^\circ\text{C}$ .

Concerning the activation energy of reactions (1) and (2) we have no accurate data. A systematic decrease of the apparent activation energy has been observed both with increasing ethanol content and increasing acidity of the solution. Since the above mentioned factors promote reaction (2), it is obvious to presume reaction (1) to have a larger activation energy, than reaction (2). However, we could not derive quantitative data, since our  $r$  data were too scattered to enable us to determine the temperature dependence of the ratio  $r$  in a given solvent.

On the basis of our experimental data [3, 4] one can presume reaction (1) to have positive activation entropy, in accordance with the above presumed  $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanism, and reaction (2) to have negative activation entropy, which also pleads for the mechanism  $\text{S}_{\text{N}}2$ , presumed for reaction (2).

In order to obtain some pieces of information concerning the second stage of the solvation, namely reaction (3–8), the concentration of free  $\text{NCS}^-$  ions, due to reaction (1) has been calculated by using the obtained rate constants. It can be easily shown, that this concentration can be calculated from the overall rate constant and the initial values of the ratio  $r$ , by using the formula

$$c_1 = r \cdot c_0 \cdot e^{-kt} \quad (10)$$

i.e. by multiplying the concentration of the transformed complex ion, calculated above for deriving  $r$  values, with initial  $r$  values given in tables 1 and 5.

By subtracting the calculated  $c_1$  values from the experimentally determined overall concentration of free  $\text{NCS}^-$  ions, the concentration of  $\text{NCS}^-$  was obtained, which was liberated during the further stages of the solvation. A plot of this exceeding concentration,  $c_{ex}$ , versus time, gave us a general picture concerning the influence of temperature, of the ethanol content and of perchloric acid concentration upon reactions (3–8). These influences are illustrated by Fig. 3–5, which contain these curves for several runs. The general picture is the same for both the *p*-toluidine and *p*-phenetidine derivatives.

The increasing ethanol content, as well as the increasing acidity, diminishes the rate of liberation of  $\text{NCS}^-$  ions. In order to find an explanation for these results, several hypothetical  $\text{NCS}^-$  ion concentrations were calculated, by presuming reactions (3) and (4), further (5) and (6), and finally all these reaction (3), (4), (5) and (6) to be instantaneous. Some of these data are presented in Tables 8 and 9.

Fig. 5. Influence of the acidity (concentration of  $\text{HClO}_4$  in mole/lit.) upon the concentration of the liberated  $\text{NCS}^-$ ;  $c_{ex}$  — all over concentration of free  $\text{NCS}^-$  minus the concentration of  $\text{NCS}^-$  liberated during the reaction (1); Am-*p*-toluidine, Ethanol content 24.2 p.c.t.;  $t = 50.0$  °C;  $c_0 = 5.55 \cdot 10^{-3}$  mole/lit.

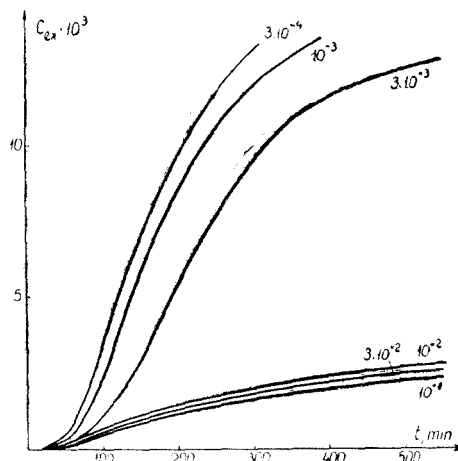


Table 8

Hypothetical concentrations of free  $\text{NCS}^-$ , due to reactions (3)–(6), by presuming them to be instantaneous, as compared with experimental data (overall  $[\text{NCS}^-]$  minus the concentration due to reaction (1))

Ethanol content vol p.c.	t °C	Time, min	a · 10 <sup>3</sup> mole/lit	[NCS <sup>-</sup> ] due to the presumably instantaneous reactions c · 10 <sup>3</sup> , mole/lit			Exceeding [NCS <sup>-</sup> ] (exp), overall [NCS <sup>-</sup> ] minus [NCS <sup>-</sup> ] due to reaction (1) c <sub>ex</sub> · 10 <sup>3</sup> mole/lit.
				(3),(4)	(5),(6)	(3) .. (6)	
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>							
16.2	52.0	280	4.12	1.58	6.53	8.11	12.42
24.2	53.0	290	5.55	1.11	9.91	11.01	13.70
48.5	54.8	290	4.16	0.50	7.82	8.32	9.65
72.7	53.0	290	5.55	0.36	10.74	11.10	6.90
97.0	55.0	280	5.49	0.22	10.76	10.98	3.16
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>							
24.2	53.5	290	5.18	1.38	8.90	10.29	13.21
48.5	54.8	290	5.18	1.04	9.32	10.36	12.50
72.7	55.0	280	5.18	0.67	9.69	10.36	10.63
97.0	55.0	280	5.18	0.46	9.90	10.36	3.18

As seen from Table 8, at higher water concentrations the experimental  $\text{NCS}^-$  ion concentrations become, after 5 hours, higher than the values corresponding to the completion of reactions (3), (4), (5) and (6), i.e. we have a clear evidence, that the third and the fourth  $\text{NCS}^-$  groups leave the complex, too, irrespectively of the first stage of solvation. Thus, in such conditions reactions (3), (4), (7) and (8) must be real.

At higher ethanol concentrations  $\text{NCS}^-$  is much more lower. In ethanol 97 p.c. it is about 3 times smaller than the concentration, corresponding to reactions (5) and (6), i.e. these reactions do not occur instantaneously and the rate of reactions (3), (4), (7) and (8) must be very small. Since reactions (5) and (6) are perfectly analogous with reaction (1), it must have a rate, comparable with the rate of

Table 9

Influence of perchloric acid upon the hypothetical concentration of free NCS<sup>-</sup> due to reactions (3)–(6), by presuming them to be instantaneous, as compared with experimental data (overall NCS<sup>-</sup> minus the concentration due to reaction (1)).

Ethanol content of the solvent: 24.2 volume p.c., t = 55° C

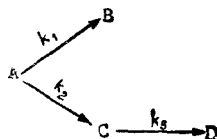
[HClO <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup> mole/lit	Time min	[NCS <sup>-</sup> ] due to the presu- mingly instantaneous reactions <i>c</i> · 10 <sup>3</sup> , mole/lit			Exceeding ([NCS <sup>-</sup> ] (exp), overall [NCS <sup>-</sup> ] minus [NCS <sup>-</sup> ] due to reaction (1); <i>c</i> · 10 <sup>3</sup> , mole/lit
		(3), (4)	(5), (6)	(3)...(6)	
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -toluidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , <i>a</i> = 5.55 × 10 <sup>-3</sup> mole/lit					
10 <sup>-1</sup>	320	0.42	10.68	11.10	2.26
3 · 10 <sup>-2</sup>	320	0.50	10.60	11.10	2.78
10 <sup>-2</sup>	330	0.58	10.52	11.10	4.22
3 · 10 <sup>-3</sup>	330	0.69	10.41	11.10	12.71
10 <sup>-3</sup>	280	0.89	10.21	11.10	13.71
3 · 10 <sup>-4</sup>	290	1.03	10.07	11.10	13.67
[Cr(NCS) <sub>4</sub> ( <i>p</i> -phenetidine) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , <i>a</i> = 5.18 × 10 <sup>-3</sup> mole/lit					
10 <sup>-1</sup>	300	0.61	9.75	10.36	2.46
3 · 10 <sup>-2</sup>	300	0.65	9.71	10.36	2.49
10 <sup>-2</sup>	300	0.68	9.68	10.36	3.67
3 · 10 <sup>-3</sup>	300	0.76	9.60	10.36	13.19
10 <sup>-3</sup>	300	0.91	9.44	10.35	14.19
3 · 10 <sup>-4</sup>	300	1.21	9.14	10.35	13.99

the later, and perhaps also independent of the water concentration. Thus, the rate of reaction (3), (4), (7) and (8) must be considered to be highly dependent upon the water concentration and one can presume even these reactions to be of first order with regard to water, i.e. to be of a mechanism S<sub>N</sub>2.

As for the influence of perchloric acid, it is considerable. If the concentration of HClO<sub>4</sub> is larger than the initial concentration of the complex, the free NCS<sup>-</sup> concentration is very low. On the basis of the results presented in Table 9 we can presume reactions (3), (4), (7) and (8) to be hindered in acid solutions, perhaps entirely. If [HClO<sub>4</sub>] is less than 10<sup>-2</sup>, the liberated amine (accordingly to reaction (2)) can neutralize the added HClO<sub>4</sub> and the reactions (3), (4), (7) and (8) are promoted. That is why in these solutions the free NCS<sup>-</sup> concentration is sensibly higher than the value corresponding to the completion of reactions (1), (5) and (6).

Since the exchange of the third and fourth NCS<sup>-</sup> ions can be presumed to be hindered in acid solutions, from our experimental results we can try to derive quantitative data concerning reactions (5) and (6).

By using the notation A = [Cr(NCS)<sub>4</sub>(Am)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, B = [Cr(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Am)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>, C = [Cr(NCS)<sub>4</sub>(EtAm)]<sup>-</sup> and D = [Cr(NCS)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O Et Am], we can give the following reaction scheme:



where  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  stands for the rate constants of reaction (1), (2) and (5), respectively.

If  $c_A$ ,  $c_C$  and  $c_D$  are the actual concentrations of A, C and D respectively, by presuming reaction (5) to be of first order, the following differential equations are valid:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A; \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A - k_3 c_C \quad \text{and} \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C \quad (11)$$

The successive integration of equation (11), with the initial conditions for  $t = 0$ :

$$(c_A)_0 = a; \quad (c_C)_0 = 0; \quad (c_D)_0 = 0 \quad (12)$$

gives the following relations

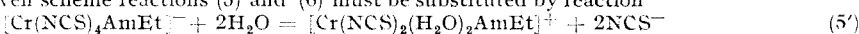
$$c_A = a e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (13)$$

$$c_C = a \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} (e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (14)$$

$$c_D = a \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) - a \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} (e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (15)$$

If in acid solutions, with  $[\text{HClO}_4] \geq 10^{-2}$  mole/lit, reactions (3), (4), (7) and (8) are hindered indeed, it is possible to derive  $k_3$  graphically, by constructing theoretical  $c_D$  - time curves, by means of relation (15), with various hypothetical  $k_3$  values and by comparing them with the above obtained  $c_D$  - time curves.

All our earlier experiments show the simultaneous exchange of two NCS groups in reaction (1). Reaction (5) is a perfectly analogous one and it is possible, that reactions (5) and (6) are also simultaneous, or the exchange of the first NCS is followed by the instantaneous exchange of the second NCS, i.e. in the above given scheme reactions (5) and (6) must be substituted by reaction



This is why the  $c_{ex}$  - time curves have been compared with two kinds of theoretical  $c_D$  - time curves, by presuming the exchange of a single and of two NCS groups, respectively. In both cases the first part of  $c_D$  - time curves can be fitted to the  $c_{ex}$  - time curve, by varying the presumed  $k_3$  value, but later  $c_{ex}$  values become less than both  $c_D$  values. Thus, our experimental data do not enable us to choose between reactions (5) and (5'), but it is clear, that the reaction leads to an equilibrium. On the analogy of reaction (1), reaction (5') was presumed to be real, and all the rate constants have been derived for this reaction (5'). It is worth to mention, that rate constants derived for reaction (5) are twice larger.

The above described curve-fitting method is illustrated by Fig. 6, which gives also a clear evidence of the equilibrium, mentioned above. The rate constants  $k_3$ , derived by means of this curve fitting method are presented in Table 10.

These rate constants are rather close to the analogous  $k_1$  values, presented in Table 6, larger for the *p*-phenetidine derivative, than for the *p*-toluidine one. A plot of  $-\lg \frac{k}{T}$  versus  $1/T$  gave a good linearity (see Fig. 7) and deriving of acti-

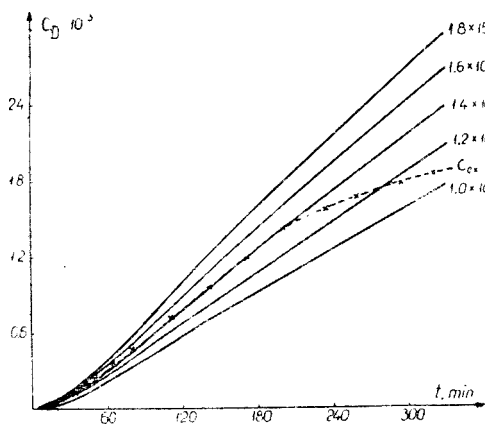


Fig. 6. Determination of  $k_3$  by a curve fitting method. Am - *p*-toluidine,  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\text{HClO}_4 = 10^{-1}$  mole/lit. Dotted line -  $c_{ex}$  values, derived from experimental data. Full lines - several theoretical  $c_D$  curves, calculated with (15), by presuming the  $k_3$  values, indicated by the side of each curve.

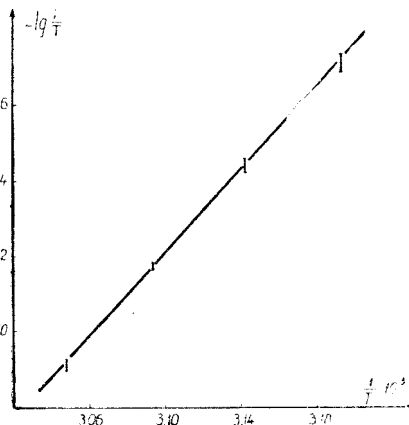


Fig. 7. Deriving of activation energy of reaction (5') in acid solutions. Am - *p*-phenetidine, Ethanol content 24.2 p.c.

**Rate constants of reaction (5') in acid solutions.**  
**Ethanol content 24.2 p.e.**

Am	t °C	$k_5 \cdot 10^5, \text{ s}^{-1}$ , in the presence of $\text{HClO}_4$		
		$10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$
<i>p</i> -toluidine	40	0.32	0.30	0.33
	45	0.56	0.67	0.64
	50	1.4	1.3	1.3
	55	2.5	2.6	2.6
<i>p</i> -phenetidine	40	0.65	0.58	0.60
	45	1.1	1.2	1.1
	50	2.1	2.1	2.2
	55	4.0	3.9	4.2

vation energy and activation entropy values was possible. By means of the least square method, the following data were obtained for reaction (5')

$$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]^- \quad \Delta H^\ddagger = 27.9 \pm 0.8 \text{ kcal/mole,}$$

$$\Delta S^\ddagger = 5.4 \pm 1.4 \text{ e.u.}$$

$$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-phenetidine})_2]^- \quad \Delta H^\ddagger = 25.1 \pm 0.6 \text{ kcal/mole,}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.3 \pm 1.0 \text{ e.u.}$$

On the basis of our results the following general picture of the studied solvation processes can be given:

The first stage of the solvation consists in two parallel reactions (1) and (2). Reaction (1) is perhaps of an  $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanism. Rate constants of this reaction are little influenced by the acidity. With increasing acidity rate constants are decreasing to a limit, due to the hindering of basic hydrolysis. This reaction can be followed both in neutral and acid solutions by further ligand exchange reactions, implying the substitution of the co-ordinated amine. The third and fourth NCS groups can be exchanged in neutral solutions, by water molecules, perhaps due to an  $\text{S}_{\text{N}}2$  type reaction. These reactions are hindered in acid solutions.

Reaction (2) has sensibly higher rate than reaction (1). It is of first order with regard to the ethanol and is presumed to be of  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanism. This reaction is sensibly promoted by the presence of hydrogen ions. Reaction (2) is followed by further stages, implying the substitution of NCS groups. The first two NCS groups are substituted perhaps simultaneously by a reaction of  $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanism. The rate of this reaction (5') is influenced by the acidity of solution in the same way as the rate of reaction (1), but in acid solutions it leads to an equilibrium, dependent upon the hydrogen ion concentration. In neutral solutions the other two NCS groups are substituted, too, but these reactions are hindered in acid solutions.

(Received October 25, 1969)



## REFERENCES

1. A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3183 (1958).
2. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and I. Gănescu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 581 (1968).
3. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu and L. Zöldi, Monatsh., **99**, 2235 (1968).
4. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu and J. Turós, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **61**, 167 (1969)

## CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢIILOR DE SUBSTITUŢIE LA COMPLECŞI (XXV)

*Solvatizarea ionilor complecşi  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidină})_2]^-$  şi  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-fenetidină})_2]^-$  în amestecuri de etanol-apă*

## (Rezumat)

Pe baza datelor experimentale publicate anterior se recalculează concentrația ionilor  $\text{NCS}^-$  eliberați în urma reacțiilor de solvatare a ionilor  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-toluidină})_2]^-$  și  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-fenetidină})_2]^-$  prin extrapolarea curbelor colorimetrice la timpul zero și făcând corecțiile corespunzătoare. Pe baza acestor valori corectate se recalculează constantele de viteză ale reacției de ordinul întâi (1) și ale reacției de ordinul doi (2). Calculând concentrația  $\text{NCS}^-$  excedentară față de cantitatea rezultată din reacția (1) se studiază fazele consecutive ale solvatazării.

Se constată că reacția (1) este urmată de reacții care implică substituția aminei, precum și a celorlalți doi ioni  $\text{NCS}^-$ . Această reacție este împiedicată de prezența ionilor de hidrogen.

Reacția (2) este urmată de asemenea de alte reacții prin care sint substituiți pe rând ionii  $\text{NCS}^-$  cu molecule de apă. Pentru această reacție în mediu acid s-au putut calcula și constantele de viteză, energia și entropia de activare.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XXV)

*Сольватация комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-толуидин})_2]^-$  и  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-фенетидин})_2]^-$  в смеси этанол-вода*

## (Резюме)

На основе раньше опубликованных экспериментальных данных автор пересчитывает концентрацию ионов  $\text{NCS}^-$ , освобожденных вследствие реакций сольватации ионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-толуидин})_2]^-$  и  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-фенетидин})_2]^-$  путём экстраполяции колориметрических кривых до нулевого времени и произведя соответствующие поправки. На основе этих исправленных значений пересчитываются константы скорости реакции первого порядка (1) и реакции второго порядка (2). Вычислив концентрацию  $\text{NCS}^-$ , избыточную по отношению к количеству, полученному при реакции (1), автор исследовал последовательные фазы сольватации.

Установлено, что за реакцией (1) следуют реакции, требующие замещения амина, а также и остальных двух ионов  $\text{NCS}^-$ . Этой реакции препятствует присутствие водородных ионов.

За реакцией (2) следуют и другие реакции, посредством которых замещены по очереди ионы  $\text{NCS}^-$  молекулами воды. Для этой реакции в кислотной среде автор вычислил также и константы скорости, энергию и энтропию активации.



## TITRĂRI SUCCESIVE

de

IOAN AL. CRIȘAN

*Lucrare comunicată la Sesiunea științifică a Institutului Pedagogic de 3 ani din Tg. Mureș, 9-10  
mai 1969*

Una dintre problemele dificile ale analizei chimice este determinarea componentelor unui amestec de diferite specii chimice. Asemenea situații apar la analiza unor acizi sau baze polivalente, a unor săruri cu hidroliză parțială, la titrarea amestecurilor de cationi sau anioni etc.

În toate aceste cazuri, se pune problema căutării condițiilor chimice în care se pot efectua titrările, astfel încât să se obțină rezultate corecte. Dar, a obține rezultate corecte înseamnă a lucra în condiții de exactitate și precizie impuse de nevoile practice. Într-o notă anterioară [1] s-au dedus relațiile care trebuie respectate într-o titrare oarecare, pentru ca rezultatele titrării să fie corecte. În cele ce urmează se vor dezvolta aceste considerații la cazul în care în proba de analizat există mai mulți compuși chimici, care urmează a fi determinați printr-o titrare succesivă.

Problema care se pune chimistului analist în acest caz este de a stabili dacă — în condițiile de exactitate și precizie impuse de nevoile practice — este sau nu posibilă o determinare prin titrare succesivă și, în caz afirmativ, de a afla condițiile chimice în care această titrare se poate efectua. Pentru a putea avea o privire de ansamblu asupra tuturor acestor cazuri, este convenabil a considera o titrare oarecare, a unei probe de analizat cu mai mulți componente ( $n > 2$ ). Practic, o asemenea titrare succesivă se poate efectua, dacă reactivul titrant reacționează, pe rând, cu fiecare component, astfel încât, în timpul titrării unui component oarecare, ceilalți nu reacționează în măsură de a produce erori în analiză. În asemenea împrejurări, dacă se reprezintă grafic proprietatea  $P$  urmărită în timpul titrării în funcție de volumul  $V$  de soluție titrantă, rezultă bine cunoscutele curbe de titrare cu mai multe salturi de proprietate  $\Delta P_1, \Delta P_2, \dots, \Delta P', \Delta P'', \dots, \Delta P_n$ . Fiecare salt de proprietate conține câte un punct de inflexiune sau un punct de intersecție, care marchează punctul final al titrării componentului titrat pînă la punctul final respectiv și care aproximează punctul de echivalență al etapei respective (fig. 1.) Considerînd două momente consecutive ale titrării și anume titrarea succesivă a componentelor  $n'$  și  $n''$ , coordonatele celor două puncte de echivalență se vor nota  $P'_e - V'_e$  și  $P''_e - V''_e$ , ale celor două puncte finale se vor nota  $P'_f - V'_f$  și  $P''_f - V''_f$ , cele două salturi de proprietate se vor nota  $\Delta P'$  și  $\Delta P''$ , intervalele de viraj (respectiv intervalele

minime de proprietate la punctul final) se vor nota  $\Delta P'_{min}$  și  $\Delta P''_{min}$ , iar volumul de soluție titrantă ce corespunde erorii maxime  $e_{max}$  de titrare admise se va nota cu  $\Delta V$ . Pentru a afla parametri chimicii care decid corectitudinea titrărilor succesive, este necesar să se aibă în vedere relațiile generale care decid corectitudinea unei titrări oarecare [1] și să se admită următoarele relații de definiție (vezi și fig. 1):

$$\Delta P'_{min} = \frac{P'_{sup}}{P'_{inf}} > 1 \quad (1), \quad \Delta P''_{min} = \frac{P''_{sup}}{P''_{inf}} > 1 \quad (2)$$

$$(\Delta P')_{K', c', e'_{max}} = \frac{P'_s}{P'_i} > 1 \quad (3), \quad (\Delta P'')_{K'', c'', e''_{max}} = \frac{P''_s}{P''_i} > 1 \quad (4)$$

$$\Delta V' = (V'_e + \Delta'V) - (V'_e - \Delta'V) \quad (5), \quad \Delta V'' = (V''_e + \Delta''V) - (V''_e - \Delta''V) \quad (6)$$

(aici  $K'$  și  $K''$  sînt constantele globale de echilibru ale reacției de titrare în treptele respective,  $c'$  și  $c''$  sînt concentrațiile componentilor  $n'$  și  $n''$ , iar  $e'_{max}$  și  $e''_{max}$  sînt erorile maxime admise la titrare în cele două etape).

**Exactitatea.** Ținînd cont de exactitatea unei titrări oarecare, se poate demonstra că o titrare succesivă oarecare este exactă dacă și numai dacă sînt satisfăcute condițiile:

$$V'_e - V'_f \leq \Delta'V \quad (7), \quad |V''_e - V''_f| \leq \Delta''V \quad (8) \quad \text{și} \quad \Delta V' \cap \Delta V'' = \emptyset \quad (9)$$

În practică, aceste condiții se pot realiza numai prin:

a) Eliminarea surselor de erori sistematice de execuție, datorite mai ales personalului, aparaturii, reactivilor și componentilor neprevăzuți ai probei de analizat, și prin:

b) Eliminarea surselor de erori sistematice de concepție, a metodelor titrimetrice, datorite mai ales alegerii greșite a reacției de titrare (respectiv a condițiilor chimice în care se petrece reacția aleasă) și datorite alegerii greșite a indicatorilor (respectiv a condițiilor chimice în care are loc virajul lor).

În ipoteza că erorile sistematice de execuție sînt eliminate, este necesar să se studieze mai atent posibilitatea eliminării surselor de erori sistematice de concepție, adică cele datorite reacției de titrare și indicatorilor.

În ce privește reacția de titrare, în titrările succesive este necesar să se aleagă asemenea reacții și condiții chimice în care,

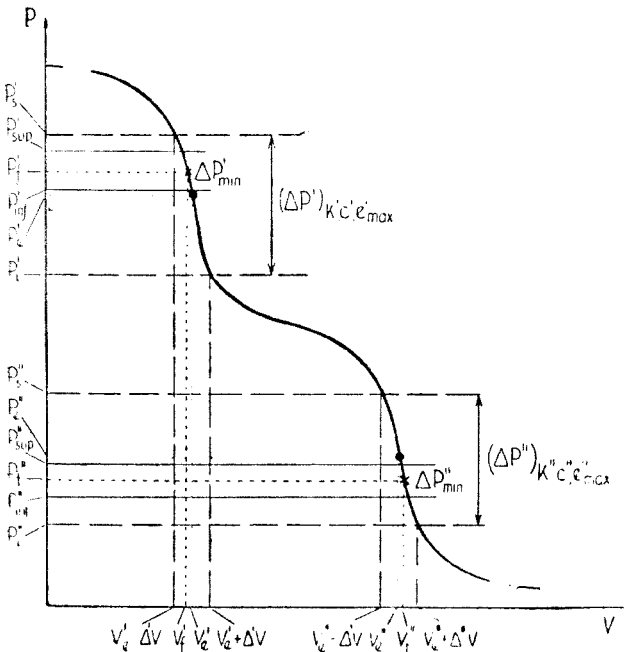


Fig. 1

în fiecare etapă a titrării, concentrația  $c_x$  a părții nereacționată a componentului respectiv (aici  $n'$ ) să fie mai mică decât concentrația  $c_x$  a aceluiași component, ce corespunde erorii maxime:

$$e_{max} = \frac{c_\varepsilon}{c_0} \quad (10)$$

admise la titrare ( $c_\varepsilon$  este concentrația componentului respectiv ce corespunde volumului  $\Delta V$  de soluție titrantă, iar  $c_0$  este concentrația analitică a componentului titrat). Dacă se notează cu  $\beta$  gradul de transformare [2] al unui component oarecare, pentru componentul  $n'$  se poate scrie o primă condiție:

$$c'_x = (1 - \beta') \cdot c'_0 \leq c'_\varepsilon = e'_{max} \cdot c'_0 \quad (11)$$

Pe de altă parte, alegerea reacțiilor și a condițiilor trebuie astfel făcută, încît în fiecare etapă a titrării concentrația  $c_\beta$  a părții reacționate a componentelor ce urmează a fi titrați în etapele următoare să fie mai mică decât  $c_\varepsilon$ . Pentru componentul  $n''$  se poate deci scrie:

$$c''_\beta = \beta'' \cdot c''_0 \leq c''_\varepsilon = e''_{max} \cdot c''_0 \quad (12)$$

în sfârșit, pentru concentrația reacționată de component  $n'$ , se poate scrie:

$$c'_\beta = \beta' \cdot c'_0 \approx c'_0 \quad (13)$$

Dar, gradul de formare  $\beta$  depinde de constanta globală  $K$  a reacției de titrare, de stoechiometria  $S$  și de concentrația partenerilor de reacție, potrivit ecuației [2]:

$$S \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - K \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma_L} = 0 \quad (14)$$

unde:

$$S = \frac{S_D}{S_L \cdot S_0^{\Sigma_D - \Sigma_L}} \quad (15), \quad K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L}, \quad (16)$$

$\Pi_D$  și  $\Pi_L$  sînt produșii tuturor constantelor de stabilitate din membrul drept și din membrul stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea factorului stoechiometric propriu,  $\Sigma_D$  și  $\Sigma_L$  sînt sumele coeficienților stoechiometrici din membrul drept și din membrul stîng al reacției (cu excepția celui al partenerului principal),  $S_D$  și  $S_L$  sînt produșii coeficienților stoechiometrici din membrul drept și stîng al reacției, ridicate fiecare la puterea sa, iar  $S_0$  este coeficientul stoechiometric al partenerului principal. Din (14) se pot exprima valorile  $(1 - \beta)$  și pentru cazul general considerat al titrării succesive a componentelor  $n'$  și  $n''$  și se poate admite că pentru reacții practice totale ( $\beta > 0,99$ ):

$$\beta \approx 1 \quad (17)$$

iar pentru reacții care nu au loc practic ( $\beta < 0,01$ ):

$$(1 - \beta) \approx 1 \quad (18)$$

Înlocuind valorile respective în (11) și (12), se obțin relațiile care permit alegerea reacțiilor de titrare succesivă necesare. Se vede că o reacție de titrare succesivă oare-

care permite să se obțină rezultate exacte dacă și numai dacă sînt satisfăcute simultan inegalitățile :

$$s'_0 + \Sigma'_L \sqrt{\frac{S'_D \cdot c'_0 \Sigma'_D \cdot \Pi'_L}{S'_L \cdot S'_0 \Sigma'_D - \Sigma'_L \cdot \Pi'_D}} \leq c'_{max} \cdot c'_0 \quad (19)$$

$$\Sigma''_D \sqrt{\frac{S''_L \cdot S''_0 \Sigma''_D - \Sigma''_L \cdot c''_0 s''_0 + \Sigma''_L \cdot \Pi''_D}{S''_D \cdot \Pi''_L}} \leq c''_{max} \cdot c''_0 \quad (20)$$

și

$$\Delta P' \cap \Delta P'' = \emptyset \quad (21)$$

Condiția (19) se referă la componentul titrat în etapa respectivă, iar condiția (20) se referă la componentul ce se va titra în etapa următoare. Dacă în etapa următoare pot reacționa simultan mai mulți componenți, se va verifica condiția (20) separat pentru fiecare dintre ei. Asemenea cazuri pot apărea în analiză numai dacă valoarea membrului stîng al expresiei (20) este apropiată pentru mai mulți componenți (datorită constantelor respective de stabilitate și datorită concentrațiilor  $c_0$  ale acelor compuși). În cazul special în care în proba de analizat există componenți pentru care atît valorile membrului stîng din (19), cît și cele ale membrului stîng din (20) sînt practic identice (ca de exemplu la titrarea unui amestec de acizi slabi de aceeași tărie), titrarea succesivă se reduce la o titrare simplă într-o singură treaptă [1], cînd se obține suma componentilor respectivi. În sfîrșit, în cazul în care nu se pot găsi reacții de titrare care să satisfacă condițiile (19) și (20) și nici nu se încadrează în cazul special de mai sus, proba respectivă nu poate fi analizată printr-o titrare succesivă în cadrul exactității și preciziei cerute.

Pentru eliminarea celei de a doua surse de erori sistematice de concepție este necesar să se aleagă indicatorii potriviți și condiții chimice în care aceștia pot funcționa exact. Din analiza graficului din fig. 1 și ținînd cont de condiția de viraj exact [1], se poate deduce că indicatorii folosiți într-o titrare succesivă oarecare virează exact la punctele finale respective dacă și numai dacă sînt satisfăcute simultan condițiile :

$$\Delta P'_{min} \subset (\Delta P')_{K', c'_0, c'_{max}} \quad (22)$$

$$\Delta P''_{min} \subset (\Delta P'')_{K'', c''_0, c''_{max}} \quad (23)$$

$$\Delta P'_{min} \cap \Delta P''_{min} = \emptyset \quad (24)$$

În acest caz se regăsesc condițiile cunoscute :

$$P'_j \in P'_{min} \wedge \Delta P'_{min} \subseteq \leq (\Delta P')_{K', c'_0, c'_{max}} \Rightarrow P'_j \in (\Delta P')_{K', c'_0, c'_{max}} \quad (25)$$

$$P''_j \in P''_{min} \wedge \Delta P''_{min} \subseteq \leq (\Delta P'')_{K'', c''_0, c''_{max}} \Rightarrow P''_j \in (\Delta P'')_{K'', c''_0, c''_{max}} \quad (26)$$

Dacă se elimină toate sursele de erori sistematice, deci sînt satisfăcute toate condițiile de mai sus, *măsura exactității titrării fiecărui component va fi dată de rapoartele*:

$$\left| \frac{\bar{P}'_f}{P'_e} \right| \geq 1 \quad (27) \quad \text{și} \quad \left| \frac{\bar{P}''_f}{P''_e} \right| \geq 1 \quad (28)$$

care prin definiție sînt supraunitare și sînt egale cu unitatea numai cînd titrarea este cea mai exactă. Se vede că va fi titrat cel mai exact componentul al cărui raport (27) sau (28) va fi cel mai apropiat de unitate.

**Precizia.** Avînd în vedere condițiile preciziei unei titrări oarecare, se poate demonstra că o titrare succesivă oarecare este precisă dacă și numai dacă sînt satisfăcute și multan condițiile:

$$|\bar{V}'_f - V'_f| \leq \Delta v \wedge g \cdot \Delta v < \bar{V}'_f \quad (29)$$

și

$$|\bar{V}''_f - V''_f| \leq \Delta v \wedge g \cdot \Delta v < \bar{V}''_f \quad (30)$$

unde  $\bar{V}'$  și  $\bar{V}''$  sînt valori medii,  $\Delta v$  este volumul de soluție titrantă ce corespunde diferenței dintre două diviziuni consecutive ale biuretei, iar  $g$  este o constantă care depinde de eroarea maximă admisă la titrare și se ia astfel încît:

$$\frac{\Delta v}{\bar{V}_f} \leq \Delta V \quad (31)$$

Condițiile (29) și (30) se pot realiza în primul rînd prin eliminarea surselor de imprecizie de execuție, iar în al doilea rînd prin eliminarea surselor de imprecizie de concepție (datorite reacțiilor de titrare și indicatorilor respectivi).

În ce privește reacțiile de titrare, se poate demonstra că o reacție de titrare oarecare permite să se obțină rezultate precise într-o titrare succesivă oarecare dacă și numai dacă sînt satisfăcute simultan inegalitățile:

$$\Delta P'_{min} < (\Delta P')_{K', c'_0, \epsilon'_{max}} \quad (32)$$

și

$$\Delta P''_{min} < (\Delta P'')_{K'', c''_0, \epsilon''_{max}} \quad (33)$$

Deoarece valoarea saltului  $\Delta P$  depinde de constanta globală de echilibru a reacției de titrare, se vede că este necesar să se aleagă reacții în care în fiecare treaptă a reacției această constantă să aibă valori cît mai mari posibil.

Pentru înlăturarea surselor de imprecizie datorite indicatorilor, se impune ca aceștia să funcționeze reproductibil în condiții de lucru bine precizate. Se poate afirma, deci, că într-o titrare succesivă oarecare indicatorii virează precis dacă și numai dacă sînt satisfăcute simultan condițiile:

$$\left| \frac{P'_f}{\bar{P}'_f} \right| \leq \Delta P'_{min} \quad (34) \quad \text{și} \quad \left| \frac{P''_f}{\bar{P}''_f} \right| \leq \Delta P''_{min} \quad (35)$$

(aici  $\bar{P}'_f$  și  $\bar{P}''_f$  sînt valori medii). Aceste condiții arată că este necesar să se asigure reproductibilitatea virajului (cantități constante de indicatori, temperatură cons-

tantă, aceeași constantă dielectrică a mediului de reacție, pH constant pentru indicatorii de  $pM$ , diluție constantă etc.).

Dacă se elimină toate sursele de imprecizii, deci sînt satisfăcute condițiile de mai sus, *măsura preciziei titrării fiecărui component va fi dată de rapoartele:*

$$\frac{(\Delta P')_{K', e'_0, e'_{max}}}{\Delta P'_{min}} \geq 1 \quad (36)$$

și

$$\frac{(\Delta P'')_{K'', e''_0, e''_{max}}}{\Delta P'_{min}} \geq 1 \quad (37)$$

care prin definiție sînt supraunitare și numai cînd precizia este minimă sînt egale cu unitatea. Se vede că acel component va fi titrat cu precizie mai mare pentru care raportul (36) sau (37) va fi mai mare.

**Corectitudinea.** Pe baza celor de mai sus, se pot demonstra următoarele teoreme ale titrării succesive:

1. *O titrare succesivă oarecare este corectă dacă și numai dacă este exactă și precisă, deci dacă se realizează simultan condițiile (7), (8), (9), (29) și (30). Dar, pentru realizarea acestor condiții este necesară înlăturarea tuturor surselor de inexactități și imprecizii de execuție și înlăturarea tuturor surselor de inexactități și imprecizii de concepție a metodelor de titrare succesivă. Pentru înlăturarea ultimelor, este necesar ca titrările succesive să se bazeze pe reacții de titrare care permit obținerea unor rezultate corecte și să se aleagă indicatori cu viraj corect.*

2. *O reacție de titrare succesivă permite să se obțină rezultate corecte dacă și numai dacă în fiecare etapă a titrării rezultatele sînt exacte și precise, deci dacă sînt satisfăcute simultan condițiile (19), (20), (21), (32) și (33).*

3. *Indicatorii folosiți într-o titrare succesivă oarecare funcționează corect dacă și numai dacă în fiecare etapă a titrării virajele lor sînt exacte și precise, deci dacă sînt satisfăcute simultan condițiile (22), (23), (24), (34) și (35).*

Din cuprinsul lucrării rezultă că cel mai important parametru al unei titrări succesive oarecare este exactitatea și numai în al doilea rînd precizia, deoarece o determinare inexactă, dar precisă nu are nici un sens, pe cînd în anumite cazuri, o determinare exactă, dar mai puțin precisă poate fi încă folosită. În cazul în care toate condițiile unei titrări succesive corecte sînt satisfăcute, între măsura exactității și măsura preciziei titrării succesive a unor componenți oarecare există relațiile:

$$\left| \frac{\overline{P}'_f}{\overline{P}'_e} \right| \leq \frac{(\Delta P')_{K', e'_0, e'_{max}}}{\Delta P'_{min}} \quad (38)$$

și

$$\left| \frac{\overline{P}''_f}{\overline{P}''_e} \right| \leq \frac{(\Delta P'')_{K'', e''_0, e''_{max}}}{\Delta P'_{min}} \quad (39)$$

Aceste relații sînt în fond o măsură a corectitudinii determinării unor componenți oarecare într-o titrare succesivă dată, deci sînt o măsură a calității metodei de titrare succesive respective.



**Observația I.** În lucrare s-a notat prin  $P$  o proprietate oarecare care depinde de evoluția reacției de titrare succesivă (de exemplu conductivitatea, potențialul electric, extincția etc.), dar poate fi și o concentrație oarecare a unui partener de reacție. La particularizarea relațiilor generale din lucrare se va proceda în felul următor:

— concentrațiile și proprietățile care depind linear de concentrații se vor introduce direct, de exemplu  $P = [H^+]$ ,  $P = \lambda$  etc.

— proprietățile care depind logaritmice de concentrații se vor introduce înlocuind  $P$ ,  $\Delta P$  etc. prin  $10^P$ ,  $10^{\Delta P}$  etc. De exemplu, pentru  $P = E$  (volți), relația (39) va fi:

$$\left| \frac{10^{E_j''}}{10^{E_e''}} \right| \leq \frac{10^{(\Delta E'')_{K'', c'', e''_{max}}}}{10^{\Delta E''_{min}}} \quad (40)$$

**Observația II.** În cazul curbelor de titrare cu punct de intersecție (lineare etc.), valorile saltului  $\Delta P$  se vor calcula prin însumare [1].

**Observația III.** În cazul titrării unei probe cu mai mulți componenți, relațiile din lucrare se vor aplica pe rînd, pentru cîte doi componenți care urmează a fi determinați succesiv.

(Intrat în redacție la 27 octombrie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

2. I. A. I. Crișan, Rev. Chim. (București), **21**, (2), 99 (1970)  
 1. I. A. I. Crișan, Rev. Roumaine Chim., **12**, 819 (1968).

#### ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ТИТРОВАНИЯ

(Резюме)

В статье даются основные параметры, позволяющие проведение правильного, последовательного титрования (т. е. точного, последовательного титрования). Если устранить неправильности (неточности) выполнения, последовательное титрование является правильным, если основывается на реакции титрования, которая позволяет получение правильных результатов и если применяется индикатор с правильным выражением на каждой ступени титрования. Даются параметры, позволяющие оценку степени точности последовательного титрования, а также соотношение оценки правильности какого-либо последовательного титрования.

#### SUCCESSIVE TITRATIONS

(Summary)

The main parameters permitting a correct successive titration (namely exact and precise) are discussed in the paper. Experimental errors (inexactitudes and imprecisions) being eliminated, a successive titration is correct if based on a titration reaction able to give correct results and if an indicator giving a correct colour turn at each step of the titration is used. Parameters are discussed which afford an estimation of the precision degrees of the correctness of a given successive titration.



## ÜBER $\alpha$ -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXVIII)\*

Polarographische Untersuchung über die Nyoximato-kupfer-(II)  
-Chelatverbindungen

FRANCISC MÁNOK, CSABA VÁRHELYI und ILONA MIKULÁS

Die polarographische Methode wurde nur in einigen Fällen zur Untersuchung der Bildung und Stabilität der  $\alpha$ -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle verwendet. Burger und Mitarbeiter [1, 2] haben die polarographische Reduktion des Dimethylglyoxims und seiner Kupfer(II) und Kobalt(II)-Derivate untersucht. Wenn der pH-Wert der Lösung grösser als 3 ist, erscheint die polarographische Stufe des obenerwähnten Kupfer(II)-komplexes. Es wurde festgestellt, dass in Anwesenheit von Kobalt(II)-dimethylglyoxim-Chelat die polarographische Stufe von der katalytischen Reduktion der Wasserstoffionen herrührt [3].

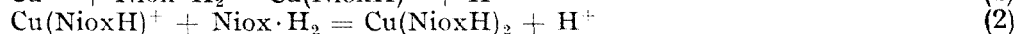
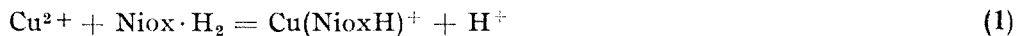
Wenger und Mitarbeiter [4] haben die Löslichkeitsprodukte des Nickel(II)-nyoximinchelates auf polarographischem Wege bestimmt.

Bossa und Mitarbeiter [5] untersuchten mit Hilfe dieser elektrochemischen Methode die Bildungsbedingungen der Dimethylglyoximin-Komplexe des Kupfers. Es wurde beobachtet, dass zwischen den pH-Werten: 2-5 drei polarographische Stufen erscheinen. Über den pH-Wert = 5 tritt nur eine einzige, irreversible Stufe auf. Mit dem Steigen des pH-Wertes verschiebt sich der Halbstufenpotentialwert dieser letzten Stufe nach negativeren Potentialwerten (um 65 mV per pH-Einheiten).

In einer früheren Arbeit [6] wurde die Bildung der Nyoximino-Chelate des Kupfers(II) durch potentiometrische Messungen beschrieben. Es wurden für die Bildungskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  in 0,2 Mol.  $\text{NaNO}_3$  folgende Werte erhalten:  $K_1 = 9,9 \cdot 10^9$ , bzw.  $K_2 = 2,5 \cdot 10^9$ .

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Bildung der Nyoximino-Chelate des Kupfers auf polarographischem Wege und der Bestimmung der globalen Bildungskonstante  $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$  des  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$ -Chelates.

Das 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nyoxim:  $\text{Niox H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ) reagiert mit Kupfer(II)-salzen nach den folgenden Gleichungen:



\* XXVII. Mitt. J. Zsakó, Z. Finta und Cs. Várhelyi, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 14 (2) (1969).

Die auf polarographischem Wege erhaltenen Ergebnisse wurden mit den früheren, mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden erhaltenen Daten verglichen.

### Experimenteller Teil.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Typ OH-102 (Radelkis) durchgeführt. Es wurde eine thermostatierte polarographische Zelle mit drei Elektroden: eine Quecksilber-Tropfenelektrode, eine Quecksilberelektrode mit grosser Oberfläche und eine gesättigte Kalomelektrode verwendet. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt.

Es wurde beobachtet, dass bei der Untersuchung des  $\text{Cu}^{2+}$  - Nyoxim-Systems, gut ausgebildete polarographische Stufen in Anwesenheit von 0,2 n  $\text{NaNO}_3$  Stamm-lösung und Borax-Pufferlösung entstehen. Während der Messungen wurde die Konzentration des  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , bzw. des Nyoxims in den Konzentrationsbereichen  $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  M, bzw.  $2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  M geändert.

Zur Beseitigung der Maxima wurde 0,01% Gelatinlösung verwendet. Der Sauerstoff wurde aus den Lösungen mit Hilfe eines kräftigen Methanstromes entfernt (etwa 10 Minuten). Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Borax auf 9,00 eingestellt ( $[\text{Borax}] = 0,014$  M).

*Deutung der Ergebnisse.* 1. Beim Molarverhältniss:  $\text{Nyoxim}/\text{Cu(II)} > 2$  tritt nur eine einzige polarographische Stufe auf. Die Höhe der Stufe entspricht einer zweielektronischen polarographischen Reduktion. Der Reversibilitätsgrad der polarographischen Stufen steht mit der Gesamtkonzentration des Kupfers in Beziehung. Bei einer  $\text{Cu(II)}$  Konzentration gleich  $2 \cdot 10^{-4}$  M, sind die polarographischen Stufen irreversibel, wobei unabhängig von der Nyoximkonzentration ein Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0,5 - 0,6$  beobachtet wurde (s. Abb. 1).

2. Wie aus Abb. 2. hervorgeht, sind bei einer  $\text{Cu(II)}$  Konzentration gleich  $1 \cdot 10^{-3}$  M, die polarographischen Stufen völlig reversibel.

Dieses Polarogramm zeigt also, dass die Reduktion des  $\text{Cu(II)}$ -nyoximin-Komplexes in einer einzigen Stufe zu metallischem Kupfer führt. Wie zu erwarten ist, verschieben sich die Halbstufenpotentialwerte der reversiblen Stufen bei Erhöhung der Nyoximkonzentration nach negativeren Werten.

In Tabelle 1 sind die gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessenen Halbstufenpotentialwerte bei verschiedenen Nyoximkonzentrationen zusammengestellt.

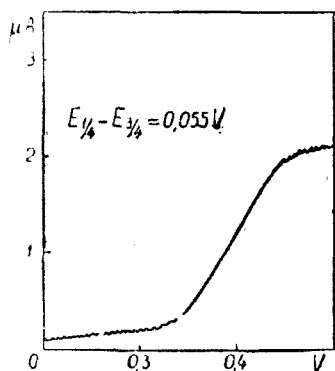


Abb. 1. Irreversible polarographische Stufe von  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$   
 $C_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-4}$  M;  $C_{\text{NioxH}_2} = 6 \cdot 10^{-4}$  M;  $\text{NaNO}_3 = 0,2$  M, Borax = 0,014 M; Gelatin = 0,01%.

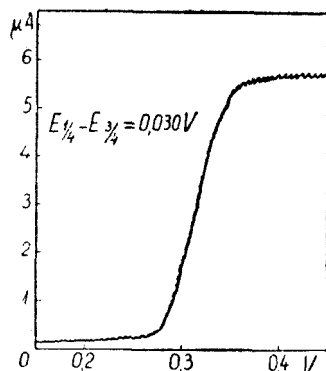


Abb. 2. Reversible polarographische Stufe von  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$   
 $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-3}$  M;  $C_{\text{NioxH}_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{NaNO}_3 = 0,2$  M, Borax = 0,014 M; Gelatin = 0,01%.

Tabelle 1

$\delta$ %	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ a · 10 <sup>3</sup>	$[\text{NioxH}_2]$ a · 10 <sup>3</sup>	$E_{1/2}$ complex Volt
1	1,035	2,352	0,350
2	1,035	3,136	0,365
3	1,035	3,920	0,375
4	1,035	7,840	0,390

Kupfer  $C_{\text{Cu}} = 1,035 \cdot 10^{-3}$  erscheint der Niederschlag beim Verhältnis: Nyoxim/Kupfer = 1,55.

Bei einer Kupfergesamtkonzentration von  $1,035 \cdot 10^{-3}$  M und bei einer Nyoximkonzentration von  $1,96 \cdot 10^{-3}$  M ist das Verhältnis der Höhen der zweiten und der ersten Stufen ungefähr 10.

Die Gesamthöhe ist annähernd gleich mit dieser einzigen Stufenhöhe, die bei einem Überschuss von Nyoxim erhalten wird, (Verhältnis von Nyoxim (Cu(II)) > 2.)

Bei der polarographischen Untersuchung der Kupfer-nyoximin Komplexverbindungen wurde ein sehr interessantes Phänomen beobachtet. Diese Chelatverbindungen üben einen erheblichen Einfluss auf die Reduktion des gelösten Sauerstoffs aus. Das Reduktionspotential des Sauerstoffs wird in Anwesenheit der oben erwähnten Komplexverbindungen des Kupfers nach viel negativeren Werten verschoben. Bei einer Kupferkonzentration von  $1 \cdot 10^{-3}$  M, bzw. von Nyoximkonzentration gleich  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M, kann die Sauerstoffstufe von der entsprechenden Kupfer(II)-nyoximin-Stufe nicht mehr unterschieden werden.

Zur Erklärung dieser Erscheinung sind weitere Forschungen nötig. Es ist wahrscheinlich, dass die bedeutende Verschiebung des Reduktionspotentials des Sauerstoffs von der starken Adsorption des Kupfernyoximin-Komplexes an der Oberfläche der Quecksilbertropfen verursacht ist.

Zur Berechnung der Bildungskonstante des  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$ -Komplexes muss in Betracht genommen werden, dass die Konzentration des Liganden an der Oberfläche der Quecksilbertropfelektrode, bzw. in dem Inneren der Lösung verschiedene Werte haben.

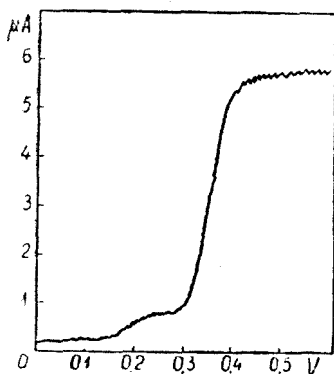


Abb. 3. Polarographische Stufen der  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2^+$  und  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$  Komplexe.  $C_{\text{Cu}} = 1,035 \cdot 10^{-3}$  M;  $C_{\text{NioxH}_2} = 1,96 \cdot 10^{-3}$  M;  $\text{NaNO}_3 = 0,2$  M; Borax = 0,014 M; Gelatin = 0,01%.

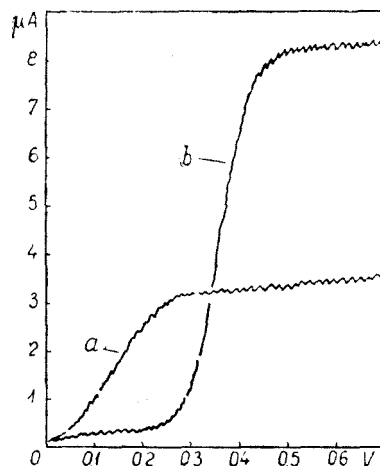


Abb. 4. a Polarographische Stufe von  $\text{O}_2$  in Stammösung:  $C_{\text{NioxH}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $\text{NaNO}_3 = 0,2$  M; Borax 0,014 M, Gelatin = 0,01%. b Polarographische Stufe von  $\text{O}_2$  und von  $\text{Cu}(\text{NioxH})_2$ :  $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{NioxH}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{NaNO}_3 = 0,2$  M; Borax = 0,014 M; Gelatin = 0,01%.

Wenn durch Verminderung der Nyoximkonzentration, das Verhältnis Nyoxim/Kupfer kleiner als 2 wird, erscheinen zwei ausgeprägte Stufen auf den polarographischen Kurven (siehe Abb. 3).

Durch weitere Verminderung der Nyoximkonzentration, bzw. des Nyoxim/Kupfer Verhältnisses, entsteht ein brauner Niederschlag. Das Verhältnis, bei welcher die Fällung stattfindet ist auch mit der Gesamtkonzentration des Kupfers im Zusammenhang. Zum Beispiel, bei einer Gesamtkonzentration von

Bei den Rechnungen wurden folgende Symbole benützt:

$C_{\text{NiOxH}_2}$  — die Gesamtkonzentration des Liganden

$C_{\text{Cu}}$  — die Gesamtkonzentration des Kupfers(II) in der Lösung

$C_{\text{Cu}}^0 = \frac{i_{\text{D}-i}}{i_{\text{D}}} \cdot C_{\text{Cu}}$  — die Gesamt-Konzentration des Kupfers(II) an der Elektrodenoberfläche

$[\text{Cu(II)}^\circ]$  — Die Konzentration der freien Kupfer(II)-ionen an der Elektrodenoberfläche

$[\text{NiOxH}^-]$  — die Konzentration des freien NiOxH<sup>-</sup> an der Elektrodenoberfläche.

Für das untersuchte System sind folgende Gleichungen gültig:

$$-\Delta E_{1/2} = 0,029 \lg \frac{C_{\text{Cu}}}{2 [\text{Cu(II)}^\circ]} \quad (3)$$

wo  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2 \text{ Komplex}} - E_{1/2 \text{ Cu}^{2+} \text{ hydratisiert}}$

$$C_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} C_{\text{Cu}} = [\text{Cu(II)}^\circ] (1 + \beta_1 \cdot [\text{NiOxH}^-] + \beta_2 \cdot [\text{NiOxH}^-]^2) \quad (4)$$

$$\text{wo } \beta_1 = \frac{[\text{Cu(NiOxH}^+)]}{[\text{Cu(II)}^\circ][\text{NiOxH}^-]} \text{ und } \beta_2 = \frac{[\text{Cu(NiOxH)}_2]}{[\text{Cu(II)}^\circ][\text{NiOxH}^-]^2}$$

Die Gleichung (4) ist gültig, wenn  $i = \frac{i_{\text{D}}}{2}$ .

Aus unserer vorigen Mitteilung [6] geht hervor, dass das hydratisierte Kupfer (II)-ion höchstens zwei Moleküle Nyoxim binden kann, und  $\beta_1 \approx 10^{10}$  und  $\beta_2 \approx 10^{19}$ .

In Gleichung (4), welche die obenerwähnten Werte enthält, kann  $1 + \beta_1 \cdot [\text{NiOxH}^-]$  auch in Gegenwart eines geringen Überschusses von NiOxH<sup>-</sup> vernachlässigt werden.

Auf diese Weise erhält man:

$$\frac{1}{2} C_{\text{Cu}} = \beta_2 \cdot [\text{NiOxH}^-]^2 \cdot [\text{Cu(II)}^\circ] \quad (5)$$

Durch Kombination der Gleichungen (3) und (5) folgt:

$$-\Delta E_{1/2} = 0,029 \lg \beta_2 [\text{NiOxH}^-]^2 \quad (6)$$

Für die Gesamtkonzentration des Liganden haben wir

$$C_{\text{NiOxH}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NiOxH}^-]}{K_a} + [\text{NiOxH}^-] + 2\beta_2 [\text{Cu(II)}^\circ] \cdot [\text{NiOxH}^-]^2 \quad (7)$$

$$\text{wo } K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NiOxH}^-]}{C_{\text{NiOxH}_2}} = 2,52 \cdot 10^{-10}$$

Aus Gleichungen (5) (6) und (7) erhält man folgende Endgleichung:

$$-\Delta E_{1/2} = 0,029 \lg \beta_2 + 0,029 \lg \left( \frac{K_a (C_{\text{NiOxH}_2} - C_{\text{Cu}})}{[\text{H}^+] + K_a} \right)^2 \quad (8)$$

Für die Berechnung der  $\beta_2$ -Werte wurden die bei einem Wasserstoffionen-konzentration:  $[H]^+ = 10^{-9}$  erhaltenen experimentellen Daten verwendet.

Für den Halbstufenpotentialwert des hydratisierten Kupfer(II)-ions wurde  $E_{1/2(Cu(H_2O)_n^{2+})} = +0,016$  Volt verwendet. Dieser Wert wurde von Laitinen und Mitarbeiter [7] angegeben.

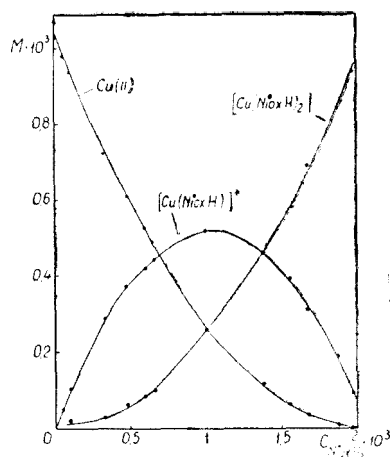
Die experimentellen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

$E_{1/2}$ -Werte und die  $\log \beta_2$ -Werte der  
Bildungskonstanten des  $Cu(NioxH)$   
Komplexes bei  $C_{Cu} = 1,035 \cdot 10^{-3}$

No.	$[NioxH_2]$	$E_{1/2}$	$\lg \beta_2$
	$a \cdot 10^3$	volt	
1	2,352	0,366	19,8
2	3,136	0,381	19,9
3	3,920	0,391	19,9
4	7,840	0,406	19,7

Mittelwert von  $\log \beta_2$ : 19,8  
 $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^{19}$



A b b. 5. Konzentrationsänderung von  $Cu + Cu(NioxH)^+$  und  $Cu(NioxH)_2$  in Funktion der Gesamtkonzentration von  $NioxH_2$

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, hat der auf polarographischem Wege erhaltene  $\beta_2$ -Wert ungefähr die gleiche Grösse, wie derjenige, der durch pH-metrischen Messungen erhalten wurde.

Die erste polarographische Stufe, welche beim Molarverhältnis  $NioxH_2/Cu^{2+} < 2$  hervorgeht, stammt vielleicht von der Reduktion der  $Cu(NioxH)^+$ -Komplexes ab. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden die  $[Cu(NioxH)^+]$  und  $[Cu(NioxH)_2]$ -Konzentrationen bei verschiedenen  $C_{NioxH_2}$ -Konzentrationen und konstantem  $C_{Cu} = 1,035 \cdot 10^{-3}$  M — Werte, berechnet bei einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-9}$ , unter Verwendung der bestimmten  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Werte berechnet.

Diese Ergebnisse sind in der Abb. 5 wiedergegeben.

Mit Hilfe dieses Diagrammes kann das  $[Cu(NioxH)_2]$  und  $[Cu(NioxH)^+]$  Verhältnis bei einer Ligandkonzentration  $C_{NioxH_2} = 1,96 \cdot 10^{-3}$  berechnet werden. Dieses Verhältnis ist gleich 10, d.h. gleich mit dem Verhältnis der polarographischen Stufenhöhen bei einer Konzentration  $C_{Cu} = 1,035 \cdot 10^{-3}$  und  $C_{NioxH_2} = 1,96 \cdot 10^{-3}$ .

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die erste polarographische Stufe des  $NioxH_2 - Cu(II)$ -Systems der Reduktion des  $Cu(NioxH)^+$ -Komplexes entspricht.

Man kann annehmen, dass der braune Niederschlag, der bei  $C_{NioxH_2}/C_{Cu} \approx 1,5$  Verhältnissen entsteht, folgende Zusammensetzung hat:  $Cu(NioxH)(OH)$ .

(Eingegangen am 29. Oktober 1969)

## L I T E R A T U R

1. K. Burger, Gy. Syrek und G. Farsang, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **49** (2), 113 (1966).
2. K. Burger, Gy. Syrek und G. Farsang, Magyar Kém. Polyóirat, **72** 380 (1966)
3. A. Stromberg und A. J. Zelianskaia, Zhur. obshchei Khim., **15**, 303 (1945).
4. P. E. Wenger, D. Monnier und W. Bachmann — Chapuis, Analyt. Chim. Acta, **15**, 473 (1956).
5. V. Bossa, G. Mompugo und L. Mompugo, Ric. Sci. (Roma) **37** (5), 402 (1967); Chem. Abstr. 121, 808m (1967).
6. F. Mánok, Cs. Várhelyi und Zs. Kiss-Rajhona, Rev. Roumaine Chim., **14** 1251 (1969).
7. A. Laitinen, E. J. Constott, J. C. Bailar jr. und S. Swan jr., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1550 (1949).

DESPRE  $\alpha$ -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXVIII)*Studiu polarografic asupra nioximato-chelaților de cupru (II)*

(R e z u m a t)

S-a studiat sistemul Cu(II)-nioximă (1,2-ciclohexandiondioximă) la pH = 9 prin metoda polarografică.

În cazul  $\frac{\text{NiOxH}_2}{\text{Cu(II)}} < 2$  apar două unde polarografice distincte corespunzătoare reducerii  $\text{Cu(NiOxH)}^+$  respectiv  $\text{Cu(NiOx)}_2$ . Când raportul  $\frac{\text{NiOxH}_2}{\text{Cu(II)}} > 2$  se observă o singură undă corespunzătoare reducerii  $\text{Cu(NiOxH)}_2$  care la o concentrație de  $\text{Cu(II)} = 10^{-3}$  este reversibilă și permite calcularea constantei de formare a complexului amintit. Valoarea obținută prin metoda polarografică pentru  $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^4$  este în concordanță mulțumitoare cu valoarea determinată prin metoda pH-metrică ( $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^{19}$ ). S-a constatat că în prezența complexului  $\text{Cu(NiOxH)}_2$ , potențialul de reducere al oxigenului dizolvat se deplasează mult spre valori mai negative.

О  $\alpha$ -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXVIII)*Полярографическое исследование ниоксимато-хелатов меди (II)*

(R e z y m e)

Авторы изучали полярографическим методом систему Cu (II) — ниоксим (1,2 — циклогександиондиоксим), при pH = 9.

В случае  $\frac{\text{NiOxH}_2}{\text{Cu(II)}} < 2$  появляются две отчетливые полярографические волны, соответствующие восстановлению  $\text{Cu(NiOxH)}^+$ , соответственно  $\text{Cu(NiOxH)}_2$ . Когда соотношение  $\frac{\text{NiOxH}_2}{\text{Cu(II)}} > 2$ , то наблюдается лишь одна волна, соответствующая восстановлению  $\text{Cu(NiOxH)}_2$ , которая при концентрации  $\text{Cu(II)} = 10^{-3}$  обратима и позволяет вычисление константы образования упомянутого комплекса. Значение, полученное полярографическим методом для  $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^{19}$  находится в удовлетворительном согласии со значением, определенным pH-метрическим методом ( $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^{19}$ ). Установлено, что в присутствии комплекса  $\text{Cu(NiOxH)}_2$  восстановительный потенциал растворенного кислорода значительно перемещается к более отрицательным значениям.



## CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ (XI)

Condiția de calcul analitic a punctului de intersecție în titrarea liniară, prin metoda celor mai mici pătrate

de

C. LITEANU și D. G. CÖRMÖȘ

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris metoda de calcul a punctului de echivalență în titrarea liniară, folosind procedeul celor mai mici pătrate.

Metoda constă în calculul coeficienților ecuațiilor celor două drepte  $y = A_0 + i + A_1x$  (înainte de echivalență) și  $y = A'_0 + A'_1x$  (după echivalență) cu ajutorul relațiilor [2];

$$A_0(A'_0) = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma xy \Sigma x}{n \Sigma x^2 - \Sigma x \Sigma x} \quad (1)$$

$$A_1(A'_1) = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n \Sigma x^2 - \Sigma x \Sigma x} \quad (2)$$

și găsirea analitică a punctului de echivalență prin punerea condiției de intersecție :

$$A_0 + A_1x = A'_0 + A'_1x \quad (3)$$

de unde

$$x = V_e = \frac{A_0 - A'_0}{A'_1 - A_1} \quad (4)$$

În relațiile (1) și (2)  $n$  reprezintă numărul de perechi de valori  $x, y$  utilizate în calcul și neafectate statistic de erori grosolane [3].

În lucrarea de față se precizează condiția în care se poate calcula analitic punctul de echivalență, folosind procedeul celor mai mici pătrate, pentru ca acesta să aibă semnificație din punct de vedere statistic.

În acest sens, în cazurile în care curba de titrare este formată din drepte care se intersectează sub un unghi apropiat de  $180^\circ$ , este necesar a se constata de la început dacă acestea sînt într-adevăr două drepte distincte și numai după aceea se va pune condiția de intersecție, pentru calculul punctului de echivalență.

În acest scop este necesară folosirea unui criteriu statistic care se bazează pe compararea pantelor celor două drepte considerate pentru început distincte, și anume criteriul  $t$  sau criteriul Student [4].

După acest criteriu, din suma abaterilor patraticice a valorilor  $y$  în jurul celor două drepte,

$$\Sigma(y_c - y_i)^2 = S_1 \quad \text{și} \quad \Sigma(y_c - y_i)^2 = S_2 \quad (4)$$

e calculează dispersia totală a celor două drepte,

$$s_t^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4} \quad (5)$$

Cu ajutorul dispersiei  $s_t^2$  se calculează apoi abaterea standard admisă  $E$ , folosind relația :

$$s_t^2 \left( \frac{1}{x_1^2 - \bar{x}_1 \Sigma x_1} + \frac{1}{x_2^2 - \bar{x}_2 \Sigma x_2} \right) = E \quad (6)$$

Final se calculează valoarea variabilei aleatoare  $t$  folosind relația :

$$t_{\text{calc.}} = \frac{|A_1 - A'_1|}{\sqrt{E}} \quad (7)$$

în care  $A_1$  și  $A'_1$  sînt pantele celor două drepte calculate prin metoda celor mai mici patrate, adică folosind formula (2).

Dacă

$$t_{\text{calc.}} \geq t_{\text{tabelar}}(\alpha = 0,95) \quad (8)$$

atunci între pantele celor două drepte există o deosebire semnificativă și se poate pune condiția analitică de intersecție pentru calculul punctului de echivalență. Valoarea variabilei aleatoare  $t_{\text{admis}}$ , pentru  $k = n_1 + n_2 - 4$  grade de libertate este dată în tabele [5, 6].

Dacă

$$t_{\text{calc.}} < t_{\text{tabelar}} \quad (9)$$

atunci între pantele dreptelor nu există nici o deosebire semnificativă, deci nu se poate pune condiția de intersecție, deoarece datele titrării nu hotărăsc un punct de echivalență.

În cele ce urmează se exemplifică modul de calcul cu ajutorul datelor a două titrări liniare în care dreptele se intersectează sub un unghi foarte mare.

#### MODUL DE CALCUL

**Exemplul 1.** În tabelul 1 sînt trecute datele unei titrări [7] în care curba de titrare este alcătuită din drepte care se intersectează sub un unghi foarte mare, atît pentru primul cît și pentru al doilea punct de echivalență, așa cum se vede în fig. 1. Pentru a calcula ecuația cea mai probabilă a primei drepte — dreapta de pînă la primul punct de echivalență — este necesar a afla perechile de valori care determină această dreaptă. În acest scop se reprezintă grafic la o scară suficient de mare primele 8 perechi de valori ale tabelului 1. Din grafic rezultă că începînd cu perechea de valori  $(2,44 - 664 \cdot 10^{-6})$  există o abatere sensibilă de la linia dreaptă. Perechile de valori care se abat de la dreaptă se consideră dubioase și după verificare cu ajutorul criteriului  $t$  se elimină statistic. Coeficienții  $A_0$  și  $A_1$  ai ecuației dreptei se calculează utilizînd primele 5 perechi de valori  $x, y$  nedubioase. S-au găsit astfel următoarele valori;  $A_0 = 808,09 \cdot 10^{-8}$ ;  $A_1 = 266,49 \cdot 10^{-6}$ .

Tabel 1

 $V'_e = 3,15 \text{ ml}$  $V''_e = \text{nu se poate determina grafic}$ 

Nr. ord.	NaOH ml $x$	$1/R \cdot 10^6$ $y$	Nr. ord.	NaOH ml $x$	$1/R \cdot 10^6$ $y$
1	2	3	1	2	3
1	0,40	114	14	5,64	1613
2	0,78	216	15	6,00	1721
3	1,20	330	16	6,42	1848
4	1,62	438	17	6,80	1965
5	2,04	552	18	7,21	2096
6	2,44	664	19	7,63	2237
7	2,80	763	20	8,00	2364
8	3,18	873	21	8,41	2500
9	3,58	988	22	8,83	2635
10	4,00	1111	23	9,20	2755
11	4,42	1244	24	9,62	2884
12	4,80	1359	25	10,00	3003
13	5,21	1486	—	—	—

Cu ajutorul ecuației dreptei  $y = 808,09 \cdot 10^{-8} + 266,49 \cdot 10^{-6}x$ , stabilită prin metoda celor mai mici pătrate, se calculează apoi valorile  $y_c$  corespunzătoare diferitelor valori experimentale  $x$  (tabelul 1a, coloana 4). Apoi se calculează abaterile  $z_i = |y_c - y_i|$  (tabelul 1a, coloana 5). Din tabelul 1a se vede că valoarea  $z$  este mai puternic abătută de la restul șirului de valori  $z_i$ , fapt pentru care este supusă criteriului statistic  $t$  de verificare [8].

Deoarece

$$|\bar{z} - z_d| = 5,69 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6} = 4,69 \cdot 10^{-6} > 2,8 \cdot 10^{-6} = |\bar{z} - z_d|_{\text{admis}}$$

perechea de valori corespunzătoare lui  $z_6$  nu face parte din șirul de valori ce determină prima dreaptă. Prin urmare nici perechile de valori corespunzătoare lui  $z_7$  și  $z_8$  nu aparțin primei drepte ele fiind și mai puternic abătute.

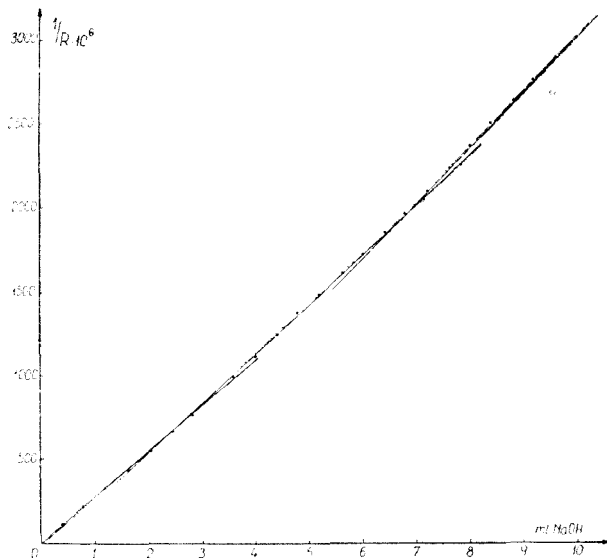


Fig. 1.

Tabel 1 a

Nr. ord	NaOH ml $x$	$1/R \cdot 10^6$ $y$	$y_c \cdot 10^6$	$\frac{ z_i }{(y_c - y_i)^2} \cdot 10^6$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^{12}$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
1	0,40	114	114,68	0,68	0,4624	$n_1 = 5$
2	0,78	216	215,94	0,06	0,0036	$S_1 = 8,28 \cdot 10^{-12}$
3	1,20	330	327,87	2,13	4,5369	$\Sigma x_1^2 = 8,9944$
4	1,62	438	439,79	1,79	3,2041	$\Sigma x_1 = 6,04$
5	2,04	552	551,72	0,28	0,0784	$\bar{x}_1 = 1,208$
6	2,44*	664*	658,31	5,69	—	$\bar{z} = 1 \cdot 10^{-6}$
7	2,80*	763*	754,25	8,75	—	
8	3,18*	873*	855,51	17,49	—	

Cu valorile corespunzătoare dreptei a doua și a treia s-a procedat în mod analog.

În tabelul 1b sînt trecute valorile care se consideră că aparțin dreptei a doua (după primul punct de echivalență, respectiv înaintea celui de al doilea punct de echivalență), iar în tabelul 1c, valorile care se consideră că aparțin dreptei a treia (după al doilea punct de echivalență) adică valorile fără asterisc).

Tabel 1 b

Nr. ord.	NaOH ml $x$	$1/R \cdot 10^6$ $y$	$y_c \cdot 10^6$	$\frac{ z_i }{(y_c - y_i)^2} \cdot 10^6$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^{12}$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
8	3,18*	873*	866,19	6,81	—	$n_2 = 9$
9	3,58	988	987,59	0,41	0,17	$S_2 = 37,15 \cdot 10^{-12}$
10	4,00	1111	1115,07	4,07	16,56	$\Sigma x_2^2 = 253,8029$
11	4,42	1244	1242,55	1,45	2,00	
12	4,80	1359	1357,89	1,11	1,22	$\Sigma x_2 = 46,87$
13	5,21	1486	1482,34	3,66	13,40	
14	5,64	1613	1612,85	0,15	0,02	$\bar{x}_2 = 5,2078$
15	6,00	1721	1722,10	1,10	1,22	$\bar{z} = 1,52 \cdot 10^{-6}$
16	6,42	1848	1849,60	1,60	2,56	
17	6,80	1965	1964,94	0,06	0,00	
18	7,21*	2096*	2089,39	6,61	—	

Ecuția celei de a doua drepte este de forma:  $y = -990,203 \cdot 10^{-7} + 303,524 \cdot 10^{-6} x$ .

Supunînd criteriului  $t$  de verificare perechea de valori dubioasă cu cea mai mică abatere de la dreaptă (7,21 - 2096  $\cdot 10^{-6}$ ) corespunzătoare lui  $z_{18} = 6,61 \cdot 10^{-6}$ , se constată că este afectată de o eroare grosolană, deoarece

$$|\bar{z} - z_d| = 6,61 \cdot 10^{-6} - 1,52 \cdot 10^{-6} = 5,09 \cdot 10^{-6} \geq 3,49 \cdot 10^{-6} = |\bar{z} - z_d|_{\text{admis}}$$

și deci nu face parte din șirul perechilor de valori care determină cea de a doua dreaptă. Evident că se vor elimina și perechile de valori dubioase mai puternic abătute de la dreaptă, adică  $z_{19}$ .

Pe baza datelor obținute se dovedește că ecuația celei de a doua drepte a fost, din punct de vedere statistic, corect calculată.

Tabel 1 c

Nr. ord.	NaOH ml $x$	1/R · 10 <sup>6</sup> $y$	$y_c \cdot 10^6$	$ z_i $ $(y_c - y_i) \cdot 10^6$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^{12}$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
18	7,21*	2096*	2101,87	5,87	—	$n_3 = 5$
19	7,63	2237	2240,12	3,12	9,73	$S_3 = 27,41 \cdot 10^{-12}$
20	8,00	2364	2361,92	2,08	4,33	$\sum y_3^2 = 355,5539$
21	8,41	2500	2496,90	3,10	9,61	
22	8,83	2635	2635,13	0,13	0,02	
23	9,20	2755	2756,93	1,93	3,72	$\sum x_3 = 8,414$
24	9,62*	2884*	2895,18	11,18	—	$\bar{x}_3 = 42,07$
25	10,00*	3003*	3003,27	17,27	—	$\bar{z} = 2,07 \cdot 10^{-6}$

\* puncte dubioase

Ecuția dreptei a treia calculată cu perechile de valori nedubioase are valoarea:  $y = -277,496 \cdot 10^{-6} + 329,177 \cdot 10^{-6} x$ .

Și în acest caz se stabilesc cu ajutorul criteriului  $t$  perechile de valori care nu aparțin dreptei a treia. Astfel se constată că perechea de valori (7,21 - 2096 · 10<sup>-6</sup>) dubioasă, cel mai puțin abătută de la dreapta a treia, se elimină, întrucît

$$|\bar{z} - z_d| = 5,87 \cdot 10^{-6} - 2,07 \cdot 10^{-6} = 3,6 \cdot 10^{-6} \geq 3,7 \cdot 10^{-6} = |\bar{z} - z_d|_{\text{admis}}$$

Deci și restul perechilor de valori  $x, y$  dubioase mai puternic abătute de la dreapta, se vor elimina. Ecuția celei de a treia drepte a fost deci corect calculată.

**O b s e r v a Ț i e.** De menționat este faptul că dacă perechea de valori dubioasă supusă verificării se dovedește a fi nedubioasă, aceasta trebuie inclusă în calculul noilor coeficienți  $A_0$  și  $A_1$  ai dreptei respective.

Totodată amintim că toate valorile  $|\bar{z} - z_d|_{\text{admis}}$  au fost calculate pentru o probabilitate  $\alpha = 0,95$ .

În coloana 7 a tabelelor 1a, 1b și 1c sînt trecute sumele abaterilor patratice a valorilor  $y$  în jurul dreptei medii calculate cu perechile de valori nedubioase (fără asterisc).

Valoarea  $\bar{z}$  este media valorilor  $\bar{z}_i$  (coloana 5) nedubioase. Astfel, pentru calculul primului punct de echivalență, avem:

$$s_z^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4} = \frac{8,28 \cdot 10^{-12} + 37,15 \cdot 10^{-12}}{5 + 9 - 4} = 4,543 \cdot 10^{-12}$$

$$E = 4,543 \cdot 10^{-12} \left( \frac{1}{8,99 - 1,208 \cdot 6,04} + \frac{1}{253,8 - 5,21 \cdot 46,87} \right) = 3,14 \cdot 10^{-12}$$

$$\sqrt{E} = 1,77 \cdot 10^{-6}$$

$$t = \frac{|A_1 - A'_1|}{\sqrt{E}} = \frac{303,524 \cdot 10^{-6} - 266,490 \cdot 10^{-6}}{1,77 \cdot 10^{-6}} = 20,93$$

Deci

$$t_{\text{calculat}} = 20,93 > 2,228 = t_{\text{admis}} (\alpha = 0,95).$$

Prin urmare între pantele celor două drepte care determină primul punct de echivalență există o diferență semnificativă. Pentru calculul punctului de echivalență se poate pune deci condiția de intersecție:

$$808,09 \cdot 10^{-6} + 266,49 \cdot 10^{-6} x = -990,203 \cdot 10^{-7} + 303,524 \cdot 10^{-6} x.$$

De unde

$$x = V_e = 2,89 \text{ ml.}$$

Intervalul de precizie [9] este :

$$x_2 - x_1 = 3,081 - 2,702 = 0,379 \text{ ml} \approx 0,38 \text{ ml.}$$

Final, rezultatul se poate deci scrie :

$$V'_e = 2,89 \pm 0,19 \text{ ml.}$$

Autorii datelor tabelului 1, găsesc pentru primul punct de echivalență, pe cale grafică, valoarea  $V'_e = 3,15 \text{ ml}$ ; deci o diferență de +9%, valoare care se găsește în afara intervalului de precizie cu o probabilitate de 95%.

Pentru calculul celui de al doilea punct de echivalență avem :

$$s_t^2 = \frac{S_2 + S_3}{n_2 + n_3 - 4} = \frac{37,15 \cdot 10^{-12} + 27,41 \cdot 10^{-12}}{9 + 5 - 4} = 6,456 \cdot 10^{-12}$$

$$E = 6,456 \cdot 10^{-12} \left( \frac{1}{253,8 - 5,21 \cdot 46,87} + \frac{1}{355,55 - 8,141 \cdot 42,07} \right) = 4,81 \cdot 10^{-12}$$

$$\sqrt{E} = 2,19 \cdot 10^{-6}$$

$$t = \frac{|A'_1 - A''_1|}{\sqrt{E}} = \frac{329,177 \cdot 10^{-6} - 303,524 \cdot 10^{-6}}{2,19 \cdot 10^{-6}} = 11,71$$

Deci

$$t_{\text{calculat}} = 11,71 > 2,228 = t_{\text{admis}}(\alpha = 0,95).$$

Prin urmare între pantele dreptelor care determină al doilea punct de echivalență există o deosebire semnificativă, fapt care permite calculul analitic al punctului de intersecție.

Așadar :

$$-990,203 \cdot 10^{-7} + 303,524 \cdot 10^{-6}x = -271,496 \cdot 10^{-6} + 329,177 \cdot 10^{-6}x$$

de unde

$$x = V''_e = 6,723 \text{ ml.}$$

Intervalul de precizie este :

$$x_2 - x_1 = 7,039 - 6,408 = 0,631 \text{ ml.}$$

Tabel 2 Final, rezultatul se scrie :

$$V''_e = 6,723 \pm 0,315 \text{ ml.}$$

Nr. ord.	KOH ml $x$	a	
		1000 - a	$y$
1	2	3	
.	.	.	
8	0,8	1,801	
9	1,0	2,497	
10	1,2	3,184	
11	1,4	3,854	
12	1,6	4,525	
13	2,0	5,849	
14	2,1	6,194	
15	2,2	6,519	
16	2,3	6,874	
17	2,4	7,130	

Autorii datelor din tabelul 1, nu au putut determina pe cale grafică al doilea punct de echivalență. Ei au dedus însă că, teoretic trebuie să aibă valoarea  $V''_e = 6,75 \text{ ml}$ . Comparând valoarea calculată prin metoda celor mai mici pătrate, cu cea stabilită teoretic, reiese o bună concordanță.

Exemplu 2. În tabelul 2 sînt trecute acele date ale unei titrări [10], reprezentate în fig. 2, care ar forma o curbă de titrare alcătuită din două drepte care se intersectează la  $V_e = 1,8 \text{ ml}$ .

Datele acestei titrări au fost supuse criteriului statistic  $t$  de comparare a pantelor. Scopul comparării pantelor este de a stabili dacă curba de titrare este formată statistic, în această porțiune din două drepte. Pentru aceasta datele titrării au fost prelucrate statistic ca în exemplul 1.

Astfel, în tabelul 2a, sînt trecute perechile de valori care ar aparține dreptei de dinainte de punctul de echivalență.

Ecuția dreptei  $y = -0,9108 + 3,4025x$  a fost calculată utilizând toate perechile de valori.

Perechile de valori care ar determina dreapta de după echivalență sint trecute în tabelul 2b. Ecuția dreptei celei mai probabile  $y = -0,951 + 3,4x$  s-a calculat utilizând perechile de valori nedubioase (fără asterisc). Verificind apoi statistic perechea de valori dubioasă (2,14 - 7,130), corespunzătoare lui  $z_{17} = 1,030$ , se constată că aceasta este afectată de o eroare grosolană, întrucit

$$|\bar{z} - z_d| = 1,030 \cdot 10^{-2} - 0,005 \cdot 10^{-2} = 102,5 \cdot 10^{-4} > > 1,45 \cdot 10^{-4} = |\bar{z} - z_d|_{admis}$$

Așadar, ecuația dreptei a fost calculată corect. Comparind acum pantele celor două drepte cu ajutorul datelor din coloana 7 a tabelului 2a și 2 b se obține

$$s_t^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4} + 1,510^{-4}}{5 + 4 - 4} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5} = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$E = 1 \cdot 10^{-4} \left( \frac{1}{7,6 - 1,2 \cdot 6,0} + \frac{1}{18,54 - 2,15 \cdot 8,6} \right) = 22,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\sqrt{E} = 4,74 \cdot 10^{-2}$$

iar

$$t = \frac{|A_1' - A_1'|}{\sqrt{E}} = \frac{3,4025 - 3,4000}{4,74 \cdot 10^{-2}} = 0,053$$

Întrucit

$$t_{calculat} = 0,053 < 2,571 = t_{admis} (\alpha = 0,95)$$

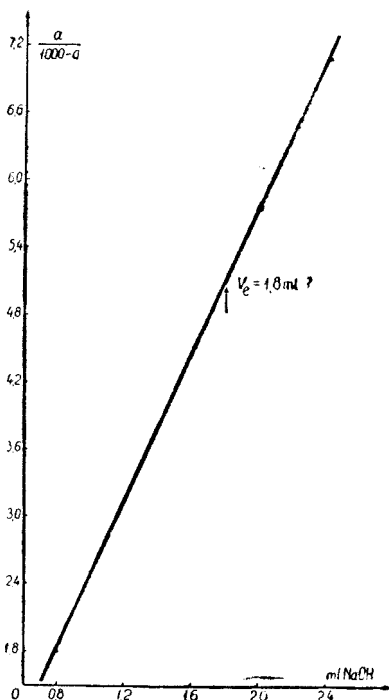


Fig. 2.

Tabel 2 a

Nr. ord.	KOH ml <i>x</i>	$\frac{a}{1000 - a}$ <i>y</i>	<i>y<sub>c</sub></i>	$ z_i $ $(y_c - y_i) \cdot 10^2$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^4$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
8	0,8	1,801	1,8112	1,02	1,04	$n_1 = 5$ $S_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ $\Sigma x_1^2 = 7,6$ $\Sigma x_1 = 6,0$ $\bar{x}_1 = 1,2$
9	1,0	2,497	2,4917	0,53	0,28	
10	1,2	3,184	3,1722	1,18	1,39	
11	1,4	3,854	3,8527	0,13	0,02	
12	1,6	4,525	4,5332	0,82	0,67	

Tabel 2 b

Nr. ord.	KOH ml <i>x</i>	$\frac{a}{1000 - a}$ <i>y</i>	<i>y<sub>c</sub></i>	$ z_i $ $(y_c - y_i) \cdot 10^2$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^4$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
13	2,0	5,849	5,849	0,000	0,00	$n_2 = 4$ $S_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ $\Sigma x_2^2 = 18,54$ $\Sigma x_2 = 8,6$ $\bar{x}_2 = 2,15$ $\bar{z} = 0,005 \cdot 10^{-3}$
14	2,1	6,194	6,189	0,005	2,50	
15	2,2	6,519	6,529	0,010	10,00	
16	2,3	6,874	6,869	0,005	2,50	
17	2,4*	7,130*	8,160	1,030	—	

între pantele celor două drepte nu există nici o deosebire semnificativă, cu o probabilitate de 95%. În consecință, între ecuațiile celor două drepte nu se poate pune condiția de intersecție.

Presupunând că perechea de valori eliminată din calculul ecuației dreptei a modificat panta dreptei în așa măsură încât diferența dintre pante a devenit statistic nesemnificativă, s-au recalculat coeficienții  $A_0$  și  $A_1$  utilizând și perechea de valori (2,4 - 7,130) eliminată anterior, așa cum rezultă din datele tabelului 2c.

Noua dreaptă are ecuația:  $y = -0,6192 + 3,2488 x$ .

Tabel 2 c

Nr. ord.	KOH ml $x$	$\frac{a}{1000 - a}$ $y$	$y_c$	$ z_i $ $(y_c - y_i) \cdot 10^2$	$(y_c - y_i)^2 \cdot 10^1$	Rezultate
1	2	3	4	5	6	7
13	2,0	5,849	5,8784	2,94	8,64	$n_2 = 5$ $S_c = 37,7 \cdot 10^{-1}$ $\sum x_2^2 = 24,30$ $\sum x_2 = 11,0$ $\bar{x}_2 = 2,2$
14	2,1	6,194	6,2033	0,93	0,86	
15	2,2	6,519	6,5282	0,92	0,85	
16	2,3	6,874	6,8530	2,10	4,41	
17	2,4	7,130	7,1779	4,79	22,94	

Comparând din nou pantele dreptelor  $y = -0,9108 + 3,4025 x$  și  $y = -0,6192 + 3,2488 x$ , avem:

$$s_t^2 = \frac{3,5 \cdot 10^{-4} + 37,7 \cdot 10^{-4}}{5 - 5 - 4} = 68,67 \cdot 10^{-5}$$

$$E = 68,67 \cdot 10^{-5} \left( \frac{1}{7,6 - 1,2 \cdot 6,0} + \frac{1}{24,3 - 2,2 \cdot 11,0} \right) = 85,84 \cdot 10^{-4}$$

$$\sqrt{E} = 9,2 \cdot 10^{-2}$$

iar

$$t = \frac{|A_1 - A'_1|}{\sqrt{E}} = \frac{3,4025 - 3,2488}{0,092} = 1,676$$

Întrucît

$$t_{\text{calculat}} = 1,676 < 2,447 = t_{\text{admis}} (\alpha = 0,95)$$

pantele celor două drepte nu se deosebesc semnificativ nici de data aceasta și prin urmare condiția de intersecție a ecuațiilor celor două drepte nu se poate pune cu o probabilitate de 95%.

(Intrat în redacție la 19 martie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu și D. C. Cormoș, *Talanta*, **7**, 18 (1960).
2. După F. C. Acton, *Analysis of Straight Line Data*, New-York, 1959, p. 11.
3. P. L. Lark, *Anal. Chem.*, **26**, 1712 (1954).
4. W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, New-York, 1955, p. 47.
5. Idem, *ibidem*, p. 119.
6. A. I. Dlin, *Statisticeskaia matematika v tehnikе*, Moskva, 1951, p. 270.
7. C. Ch. Macarovic și C. Toma, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **3**, 43 (1958).
8. W. W. Nalimov, *Primenenie matematiceskoi statistiki pri analize veščestva*, Moskva, 1960, p. 172.
9. C. Liteanu și D. C. Cormoș, *Rev. Roum. Chem.*, **10**, 361 (1965).
10. R. Ripan și A. Duca, *Bul. Șt. Șt. Sect. Șt. Tehn. și Chim.*, **4**, 390 (1952).



## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ (XI)

*Условие аналитического вычисления точки пересечения при линейном титровании методом наименьших квадратов*

(Резюме)

В статье сравниваются статистически углы наклона прямых, пересекающихся под углом, близким к  $180^\circ$ , с целью установить являются ли они двумя статистически различными прямыми. Для этой цели используется метод наименьших квадратов и статистический критерий  $t$ .

В работе даётся способ применения к данным двух кондуктометрических титрований, в которых проводимость не изменяется достаточно резко до и после эквивалентности. В дальнейшем показывается необходимость применения статистического метода для правильной интерпретации данных этих линейных титрований.

## CONTRIBUTIONS TO THE EQUIVALENCE POINT DETERMINATION (XI)

*The Condition of Analytic Calculus of the Intersection Point in Linear Titration by the Least Squares Method*

(Summary)

The slopes of the line intersected under an angle approaching  $180^\circ$  are statistically compared in order to establish whether we have two statistically different straight lines. The least squares method and the statistic criterion  $t$  are used for this purpose.

The paper presents an application example, based on the data of the two conductimetric titrations, in which the conductivity is modified only to a very limited extent, before and after the equivalence. The need to apply the statistic method for correctly estimating the data of such linear titrations is emphasized in the paper.



# IMPROVEMENT OF BIAMPEROMETRIC TITRATION CURVES BY PRETREATMENT OF THE PLATINUM INDICATOR ELECTRODES

by

L. KÉKEDY and F. MAKKAY

*Introduction.* It is well known that the electrochemical properties of platinum depend to a very great extent on its surface state, the pretreatment effect being well recognized in many electroanalytical techniques [1]. The pretreatment affects the rate of electrochemical reactions, which in turn determines the values of currents and/or potentials observed. Therefore the shape of voltammetric titration curves as well as the precision and accuracy of the respective determinations will depend to a very great extent on the surface state of the indicator electrodes used, and significant improvements can be expected by the use of suitable pretreatment procedures. Such considerations allowed us to elaborate a principally new indication technique, called zero-current bipotentiometry [2], based on differences in the rates with which two differently pretreated platinum electrodes approach equilibrium and to obtain improved constant current bipotentiometric titration curves as well [3].

Similar improvement can also be expected in biamperometry. The slope of the biamperometric titration curve of an irreversible system is given [4] by the relation:

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{i=0}^{irr} = \frac{-C_0 F}{RT} [k_1(1-f)]^{1-\alpha} (k_2 f)^\alpha \quad (1)$$

where  $C_0$  is the total concentration of the redox couple,  $f$  is the fraction of the reduced form,  $k_1$  and  $k_2$  are the heterogeneous rate constants of the oxidation and reduction electrode processes respectively.

The same relation for a reversible process is:

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{i=0}^{rev} = \frac{-C_0 F}{RT} \cdot \frac{k_{ox} k_{red} f(1-f)}{k_{ox}(1-f) + k_{red} f} \quad (2)$$

$k_{ox}$  and  $k_{red}$  being the respective limiting current constants. It is easy to show that

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{i=0}^{irr} \ll \left(\frac{di}{dE}\right)_{i=0}^{rev} \quad (3)$$

Consequently the pretreatment affecting the reversibility of the systems involved, will influence the shape of the biamperometric titration curves too. It is the

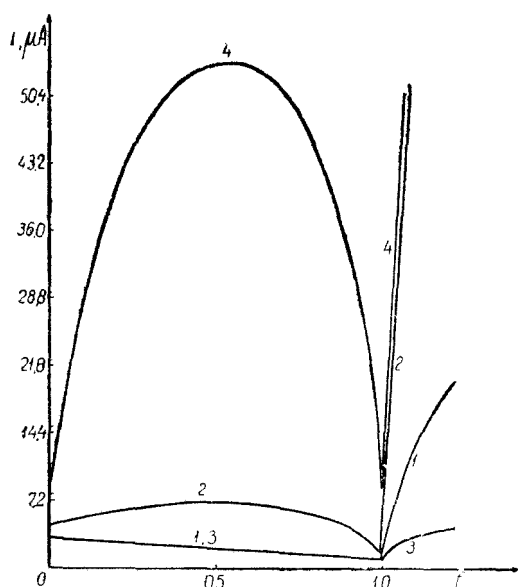


Fig. 1. Biamperometric titration curves of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$ .

- Both electrodes pretreated identically, namely:
1. reduced (chemically or electrochemically);
  2. heavily oxidized (with chromic acid or electrochemically);
  3. bare electrodes;
  4. ignited electrodes.

the value of the net current observed at  $f = 0,5$  increasing with increasing reversibility. The same is true for the shape of the titration curve after the e.p. with respect to the reversibility of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  couple present.

On the other hand, the net current being determined by the slower electrode process, conclusions can be drawn concerning the influence of the pretreatment on the rate of anodic and/or cathodic processes respectively. It is evident from the curves of Fig. 1 that the reversibility of the  $V^{5+}/V^{4+}$  system (before the e.p.) on reduced or bare surfaces is poor (curves 1 and 3 respectively), oxidation of the electrode having no significant effect (curve 2). Contrarily, on the very active ignited electrodes (mixed surfaces) the redox couple behaves apparently reversible. The  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  system (after the e.p.) is inhibited by the adsorbed iodide ions (bare surface, curve 3), the presence of oxide on the surface enhancing considerably its reversibility (curves 2 and 4). Both systems appear reversible on ignited electrodes.

It has been stated earlier, that some pretreatments have a long standing effect [1] mainly the heating of the electrode. Therefore in some instances the chemical and catalytic properties of the surfaces are determined not only by the last treatment applied, but also by the last but one. In order to investigate this memory effect of the platinum, titration curves have been taken with ignited electrodes, which, after heating, were subjected to a second pretreatment too (Fig. 2).

Comparing the curves of Fig. 2 with curve 4 Fig. 1; (only heated electrode) one can state that oxidation or reduction of the electrode after heating has dimi-

purpose of this paper to contribute to the study of the influence of the pretreatment of platinum indicator electrodes on biamperometric titration curves

*Experimental.*  $2 \cdot 10^{-3}$  N ammonium metavanadate in 7,5 N  $H_2SO_4$  has been titrated with  $10^{-2}$  N ferrous ammonium sulphate in 2 N  $H_2SO_4$ . Conventional biamperometric assembly was used with two identical rectangular smooth platinum electrodes having an apparent geometric area of  $0,93 \text{ cm}^2$  each. 350 mV constant voltage has been applied across the electrodes and after each increment of titrant added the value of the current was determined. The solution was stirred electromagnetically. The pretreatment procedures used as well as the denomination of the surfaces obtained are the same as in our previous work [1]. Throughout analytical reagent grade chemicals and doubly distilled water were used. No special provision was taken for temperature control.

#### Results and Discussion.

Both electrodes being pretreated identically using different pretreatment procedures, yielded the titration curves represented on Fig. 1.

Considering the general principles of interpretation of biamperometric titration curves [5], the shape of the titration curves obtained before the e.p. is determined by the reversibility of the  $V^{5+}/V^{4+}$  couple on the respective electrode surface,

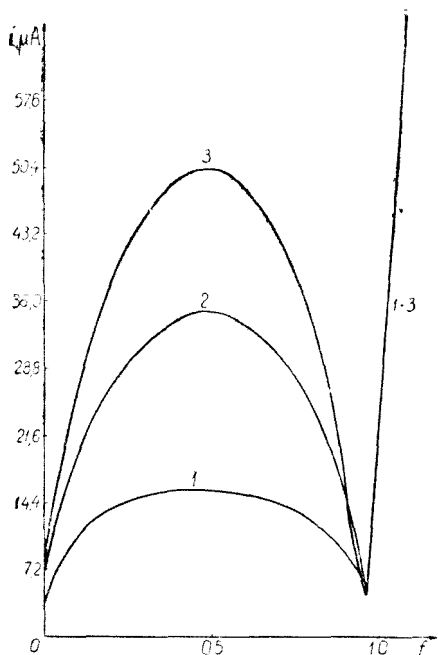


Fig. 2. Biamperometric titration curves of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$ .

Both electrodes pretreated identically. Pretreatments applied after ignition:

1. oxidation at + 1500 mV;
2. reduction at - 300 mV;
3. soaking in KI.

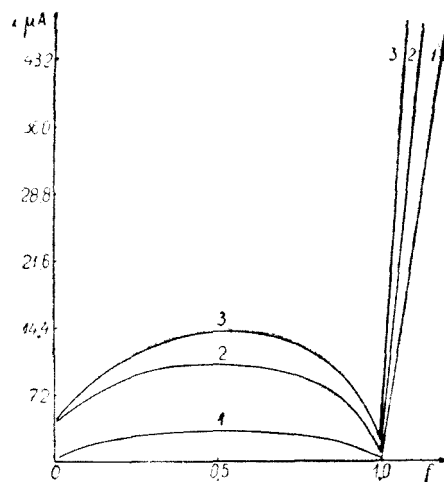


Fig. 3. Biamperometric titration curves of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$ .

Differently pretreated electrodes. Cathode: ignited.

- Anode: 1. oxidized at + 1500 mV;
2. reduced at - 300 mV;
3. bare.

nished its electrochemical activity as far as the reversibility of the  $V^{5+}/V^{4+}$  system is concerned. Soaking with KI had no significant effect. In the same time the reversibility of the fast  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  system apparently was unaffected.

On the other side comparing alternately curves 1, 2, 3 on Fig. 2 with curves 2, 1, 3 of Fig. 1 (second treatment identical with the pretreatment applied in the first case) one can see the considerable enhancing effect of ignition applied as last but one pretreatment. Thus e.g. on a surface soaked with KI (bare, curve 3, Fig. 1) the  $V^{5+}/V^{4+}$  behaved apparently irreversibly, whereas on electrodes which were ignited before being soaked with KI, the reversibility of the same system appeared considerably improved (curve 3, Fig. 2).

In order to specify which of the anodic or cathodic processes are enhanced or hindered by a given pretreatment, biamperometric titration curves were taken using two, dissimilarly pretreated electrodes. Knowing already that both redox systems involved in our titration reaction exhibit the greatest reversibility on ignited surfaces, in all cases one of the electrodes was pretreated by heating. In this way conclusions could be drawn on the effect of pretreatment applied to the other electrode.

Fig. 3 represents some titration curves taken with an electrode pair, when the cathode was ignited and the anode was pretreated on different other ways. Comparing these curves with curve 4, Fig. 1 (both electrodes ignited) one can state

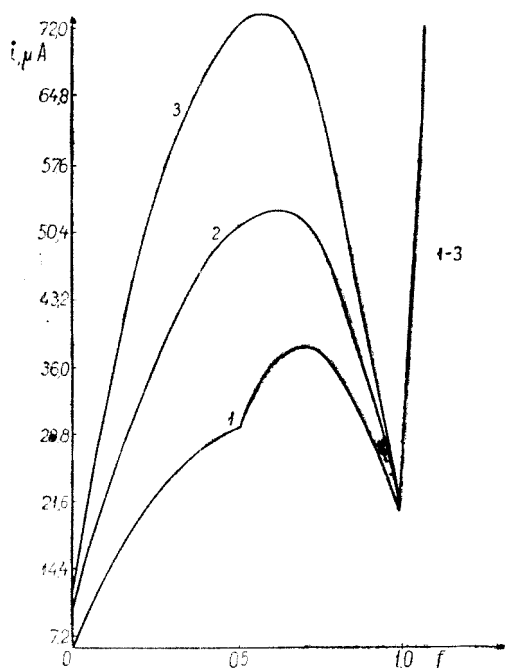


Fig. 4. Biamperometric titration curves of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$ .

Differently pretreated electrodes.

Anode: ignited.

Cathode: 1. oxidized at + 1500 mV;

2. reduced at - 300 mV;

3. bare.

that the diminishing of the reversibility of the  $V^{5+}/V^{4+}$  system in this case is due to the hindrance of the anodic process ( $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ ) by oxidized or reduced surfaces. This process is faster on bare surfaces (curve 3, Fig. 3) and even more faster on ignited ones (curve 4, Fig. 1).

Fig. 4 represents titration curves taken as above, but with ignited anode, the cathode being pretreated in other way. One can see, that the cathodic process apparently is fast enough on all of the surfaces investigated, thus the whole redox system exhibits considerable reversibility in all cases. The cathodic process ( $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ) is more favored by reduced surfaces (curve 2, Fig. 4) than by oxidized ones (curves 1, Fig. 4). The break observed on this curve at  $f = 0,5$  is most likely due to this effect. The titrant being a reducing agent, at  $f > 0,5$  the titration system becomes reducing enough to reduce the oxide film initially present on the electrode surface. The cathodic process being enhanced on this freshly reduced surface, the net current raises determining the appearance of the unique break observed on the titration curve. This is the reason why in this case (Fig. 4) all titration curves are distorted, the maxima occurring at  $f > 0,5$ . These phenomena could not be observed in other cases (Fig. 3) when the anode was not ignited. In these cases the slow anodic process has determined a small net current, which did not allow the possible improvement of the cathode process to be discerned. One can conclude further, that the reduction of  $V^{5+}$  to  $V^{4+}$  occurs faster on a bare surface (curve 3, Fig. 4) than on an ignited one (curve 4, Fig. 1) emphasizing newly that this process is not favoured even by traces of oxide film. Consequently the most suitable electrode pair for biamperometric titration in this case consists of an ignited anode and a bare cathode.

**Conclusions.** Significant influence of the electrode pretreatment on the shape of biamperometric titration curves of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$  has been observed. All systems involved behaved reversibly on ignited electrodes, this pretreatment having a long standing effect. One could state that the reversibility of the  $V^{5+}/V^{4+}$  system is poor on reduced or bare surfaces, oxidation of the electrode having no significant effect. The  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  system is inhibited by the adsorbed iodide ions. The ignition has a long standing effect, the behaviour of differently pretreated electrodes changed when they were formerly heated. Using two differently pretreated electrodes one could state that the reduction of  $V^{5+}$  is favoured by reduced surfaces, being inhibited even by traces of oxide film.

It was stated, that the most suitable electrode pair for biamperometric titration of  $V^{5+}$  with  $Fe^{2+}$  consists of an ignited anode and a bare cathode.

(Received November 8, 1969)

#### REFERENCES

1. L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 739 (1968).
2. L. Kékedy and F. Makkay, *Talanta*, **16**, 1212 (1969).
3. L. Kékedy and F. Makkay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14**(2), 95 (1969).
4. J. T. Stock, *Amperometric Titrations*, Interscience, New York, 1965, p. 84.
5. J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd Edition, Interscience, New York, 1958, p. 287.

#### ÎMBUNĂȚĂȚIREA FORMEI CURBELOR DE TITRARE BIAMPEROMETRICĂ PRIN PRETRATAMENTUL ELECTROZILOR INDICATORI DE PLATINĂ

(Rezumat)

Pornind din considerente teoretice s-a investigat efectul pretratamentului electrozilor, asupra formei curbelor de titrare biamperometrică a  $V^{5+}$  cu  $Fe^{2+}$ . Ambele sisteme redox sînt reversibile pe electrozi calcinați. Reversibilitatea sistemului  $V^{5+}/V^{4+}$  este mică pe suprafețe goale sau reduse. Oxidarea electrodului nu mărește simțitor reversibilitatea. Reversibilitatea sistemului  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  este foarte redusă de ioni  $I^-$  adsorbiți pe suprafața electrodului. S-a observat din nou efectul de durată a calcinării. Utilizînd doi electrozi pretratați diferit, s-a putut stabili că reducerea ionului  $V^{5+}$  este favorizată de suprafețe reduse, fiind inhibată chiar și de urme de oxid (electrod calcinat).

S-a stabilit că în cazul sistemului studiat perechea de electrozi cea mai potrivită constă dintr-un anod calcinat și un catod avînd suprafață goală (denumirile vezi în [1]).

#### УЛУЧШЕНИЕ ФОРМЫ КРИВЫХ БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЛАТИНОВЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

(Резюме)

Исходя из теоретических соображений, авторы исследовали эффект предварительной обработки электродов на форму кривых биаперометрического титрования  $V^{5+}$  с помощью  $Fe^{2+}$ . Обе редоксные системы обратимы на кальцинированных электродах. Обратимость системы  $V^{5+}/V^{4+}$  мала на пустых или восстановленных поверхностях. Окисление электрода не увеличивает обратимость в чувствительной степени. Обратимость системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  значительно уменьшена ионами  $I^-$  адсорбированными на поверхности электрода. Снова наблюдался длительный эффект кальцинации. Используя два электрода, предварительно обработанных по-разному, авторы установили, что восстановлению иона  $V^{5+}$  способствуют восстановленные поверхности, причём это восстановление тормозится даже и следами окиси (кальцинированный электрод).

Установлено, что в случае исследованной системы наиболее подходящая пара электродов состоит из кальцинированного анода и из катода, имеющего пустую поверхность (см. названия в [1]).





## METODA GAZCROMATOGRAFICĂ PENTRU DETERMINAREA CANTITĂȚILOR MICI DE CARBONAȚI ALCALINI

de

E. SCHÖNBERGER și S. BAHMÜLLER

Determinarea cantităților mici de carbonați alcalini a constituit o preocupare mai veche a colectivului nostru. În acest sens am propus două metode electrochimice de determinare [1, 2]. În nota de față propunem o metodă de dozare gascromatografică pentru determinarea cantităților mici de carbonați alcalini.

Jeffery și Kipping utilizează metoda cromatografică pentru determinarea cantităților mici de carbonați din roci [3]. Ei eliberează  $\text{CO}_2$  din probă cu acid fosforic și antrenează gazul rezultat cu hidrogen peste o coloană de sislicagel și apoi un detector termic. Carpenter [4] eliberează  $\text{CO}_2$  din probă cu acid clorhidric în sistem închis și antrenează o parte din gazul rezultat cu hidrogen peste o coloană de separare și un detector termic. Stenger [5] descompune proba injectând soluția pe o coloană cu acid fosforic și determină  $\text{CO}_2$  fără a o mai trece peste o coloană de separare cu un analizor de gaze în infraroșu.

Noi am preconizat descompunerea probei de carbonat prin injectarea soluției peste o coloană de cuarț acidulată cu acid sulfuric și determinarea gazului rezultat prin antrenarea lui peste o coloană de cărbune activ granulat și un detector termic.

Coloana de descompunere constă dintr-un tub de sticlă Duran cu diametrul interior de 9 mm și lungimea de 16 cm, umplut cu cuarț granulat, coloana fiind încălzită la  $180^\circ$ . Gazele degajate sînt antrenate peste o coloană de cărbune activ granulat de 38 cm și diametrul interior 3 mm. Gazul purtător utilizat este metanul purificat și detectorul utilizat este un catarometru cu fire de wolfram dublu spiralat avînd o rezistență totală de 8 ohmi. Injectarea probelor s-a făcut în coloana de descompunere cu ajutorul unei seringi printr-o membrană de cauciuc rezistentă la temperaturi ridicate. În procesul de descompunere al probei lichidul se volatilizează, de aceea între coloana de descompunere și cea cromatografică se interpune un refrigerent cu aer pentru condensarea vaporilor de apă, care se evacuează din timp în timp, prin intermediul unui robinet.

Etalonarea instalației de măsură prevăzută cu un înregistrator potențiomtric de 2 mV s-a făcut cu soluții de carbonat de sodiu 0,1 și 0,05 n. debitele gazului purtător fiind 38,2, respectiv 62,8 ml/minut. În toate cazurile s-au obținut peakuri simetrice avînd înălțimile proporționale cu cantitatea de carbonat adăugată. Fig. 1 și 2 reprezintă curbele de etalonare cu soluții 0,05 n, prima cu debitul de 38,2, a doua cu 62,8 ml/minut. Precum se observă, punctele care reprezintă media a cîte 10 determinări se situează foarte bine pe o dreaptă, cu observația că la debit mai mare și înălțimea peakului este mai mare. În fig. 3 sînt rezultatele obținute cu soluții avînd concentrații mai mari la debitul de 62,8 ml/minut.

S-au calculat abaterile standard ale valorilor experimentale și acestea nu depășesc 1%.

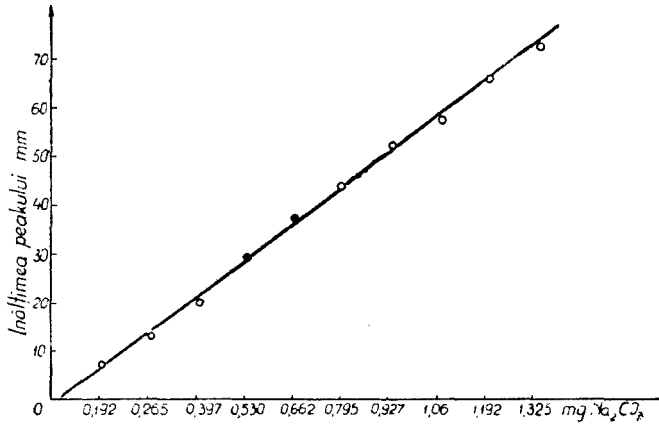


Fig. 1. Curba de etalonare pentru soluții de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05 n, debit 38,2 ml/minut.

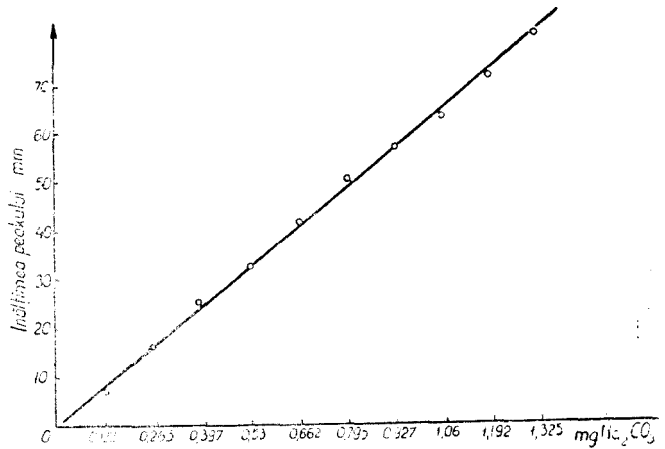


Fig. 2. Curba de etalonare pentru soluții de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05 n, debitul 762,8 ml/minut.

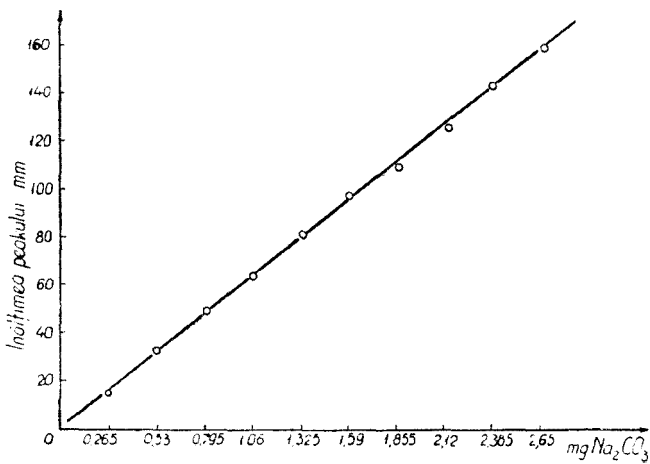


Fig. 3. Curba de etalonare pentru soluții de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,1 n, debit 68,2 ml/minut.

Notind cu  $y$  înălțimea peakurilor în mm și  $x$  cantitatea de carbonat în mg, ecuațiile dreptelor de etalonare calculate prin metoda celor mai mici pătrate sînt:

1.  $y = 56,6x - 1,2$
2.  $y = 57,84x + 2,29$
3.  $y = 58,65x + 2,005$

iar cantitatea de carbonat este calculabilă prin expresiile:

1.  $x = 0,018y + 0,02$
2.  $x = 0,017y - 0,039$
3.  $x = 0,017y - 0,034$

S-au analizat amestecuri de diverse proporții de carbonat și hidroxid de sodiu. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

După cum reiese din acest tabel rezultatele sînt foarte bune pentru un conținut de carbonat de peste 0,4 mg, sub această limită eroarea relativă depășește 10%, fără însă ca eroarea absolută să depășească 0,04 mg. Sursa acestei erori rezidă în volumul mort apreciabil al refrigerentului interpus între coloana de descompunere și cea de separare. Ea poate fi înlăturată și ca atare metoda poate fi simțitor îmbunătățită menținînd coloana de separare la 100°, cînd apa degajată nu se mai condensează pe coloană.

Durata unei determinări este de circa 2 minute, coloana de cuarț acidifiată fiind utilizabilă la aproximativ 200 determinări, dacă volumul unei probe injectate nu depășește 1 ml.

Tabel 1

Nr.	Raportul NaOH: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Înălțimea peakului mm me- dia la 5 determi- nări	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
			luat mg	găsit
1	1:1	80,2	1,325	1,329
2	3:1	40,6	0,662	0,656
3	5:1	26,2	0,441	0,411
4	7:1	19,8	0,331	0,302
5	9:1	15,2	0,265	0,224

(Intrat în redacție la 3 noiembrie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. E. Schönberger și S. Bahmüller, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13** (2), 75 (1968).
2. E. Schönberger și C. Liteanu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13** (2) 121 (1968).
3. P. G. Jeffery și P. J. Kipping, Analyst, **87**, 379 (1962).
4. F. G. Carpenter, Analyst Chem., **34**, 66 (1962).
5. C. E. van Hall și V. A. Stenger, Analyst. Chem., **39**, 503 (1967).

#### ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТОВ

(Резюме)

Авторы предлагают газохроматографический метод для определения малых количеств щелочных карбонатов. Пробы карбоната разлагаются путём впрыскивания в кварцевую колонну, окислённую концентрированной серной кислотой в теплом состоянии. Выделенные газы анализируются на колонне зернистого угля и с термическим детектором. Сигнал, зарегистрированный на милливольтметре, пропорционален количеству карбоната, взятому в пробе.

MÉTHODE GAZCHROMATOGRAPHIQUE POUR LA DÉTERMINATION DES PETITES  
QUANTITÉS DE CARBONATES ALCALINS

(R é s u m é)

En premier lieu, les essais de carbonate sont décomposés par l'injection des solutions au-dessus d'une colonne de quartz acidifiée par de l'acide sulfurique concentré à chaud. Les gaz dégagés sont analysés ensuite sur une colonne de charbon granulé, à l'aide d'un détecteur thermique. Le signal enregistré au millivoltmètre est proportionnel à la quantité de carbonate mise à l'épreuve.

# ECUAȚIILE GRADULUI DE TRANSFORMARE ȘI GRADULUI DE FORMARE ÎN REACȚII ANALITICE, CU ECHILIBRE DEPLASATE

de

IOAN AL. CRIȘAN și MIHAELA NOVEANU

*Lucrare comunicată la Conferința Republicană de Chimie analitică, Constanța — Mamaia 24 — 28 septembrie 1969*

În lucrările anterioare s-a arătat că pentru o reacție generală :

$$\sum_{i=0}^m r_i R_i = \sum_{j=0}^n p_j P_j \quad (1)$$

constanta globală a echilibrului normal este [1] :

$$K_0 = \frac{\prod_{j=0}^n K_{P_j}^{p_j}}{\prod_{i=0}^m K_{R_i}^{r_i}} = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \quad (3)$$

iar constanta globală a echilibrului deplasat are forma [2] :

$$K = \frac{\prod_{j=0}^n K_{P_j}^{p_j}}{\prod_{i=0}^m K_{R_i}^{r_i}} \cdot \frac{\prod_{i=0}^m \varphi_{R_i}^{r_i}}{\prod_{j=0}^n \varphi_{P_j}^{p_j}} = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \cdot \frac{\Pi_l}{\Pi_d} = \frac{K_0}{\Phi} \quad (2)$$

Între cele două constante există relația :

$$K_0 = K \cdot \Phi \quad (4)$$

În formulele de mai sus, simbolurile reprezintă :  $R$  un reactant oarecare,  $P$  un produs de reacție oarecare,  $r$  și  $p$  sînt coeficienți stoichiometrici,  $m$  și  $n$  numărul reactanților și al produșilor de reacție,  $K$  este constantă de stabilitate,  $\Sigma$  este sumă,  $\Pi$  reprezintă un produs matematic,  $D$  și  $d$  reprezintă termeni din membrul drept al reacției (dextro),  $L$  și  $l$  reprezintă termeni din membrul stîng al reacției (levo),  $\Phi$  este constantă de exces,  $\varphi$  este coeficientul de exces. Prin definiție, se consideră că un reactant sau produs de reacție neparticipant la alte echilibre (de exemplu

H<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup> etc.) are constanta de stabilitate  $K = 1$ , iar toți partenerii parțial disociați ai reacției au constante de stabilitate diferite de unitate.

În practica analitică este necesar să se cunoască gradul de transformare  $\beta$  al unui reactant oarecare (considerat drept reactant principal și a cărui concentrație analitică este  $c_0$ ) și gradul de formare  $\beta_f$  al unui produs oarecare de reacție (considerat drept produs principal de reacție și a cărui concentrație analitică se notează cu  $c$ , în ipoteza că reacția ar avea loc total). În funcție de  $c_0$  și de  $c$  se pot exprima, cu ajutorul lui  $\beta$  și  $\beta_f$  toate concentrațiile de echilibru ale celorlalți parteneri de reacție [1]. În cazul în care se consideră o reacție generală de tipul (1) ai cărei parteneri se pot afla în orice exces [2], se poate scrie:

$$[R]_{deplasat} = \frac{r_i}{r} \cdot (1 - \beta) \cdot c_0 \cdot \varphi_{R_i} \quad (5)$$

$$[P]_{deplasat} = \frac{p_i}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \cdot \varphi_{P_i} \quad (6)$$

respectiv:

$$[R]_{deplasat} = \frac{r_i}{r} \cdot (1 - \beta_f) \cdot c \cdot \varphi_{R_i} \quad (7)$$

$$[P]_{deplasat} = \frac{p_i}{p} \beta_f \cdot c \cdot \varphi_{P_i} \quad (8)$$

(aici  $p$  și  $r$  sînt coeficienții stoechiometrici ai partenerilor principali ai reacției). Este evident că valoarea coeficientului de exces a partenerului principal al reacției este egală cu unitatea, deoarece, prin definiție, excesul de concentrație al celorlalți parteneri de reacție se calculează în funcție de concentrația acestuia [2]. Dacă se exprimă toate concentrațiile partenerilor de reacție cu ajutorul relațiilor (5)–(8) și se înlocuiesc în formula clasică a legii acțiunii maselor scrisă pentru reacția (1), rezultă:

$$K_0 = \frac{\pi_D \cdot c_0^{\sum D - r - \sum L} \cdot \beta^{\sum D} \cdot \Pi_d}{\pi_L \cdot r^{\sum D - \sum L} \cdot (1 - \beta)^{r + \sum L} \cdot \Pi_l} \quad (9)$$

și

$$K_0 = \frac{\pi_{fD} \cdot c^{\sum fD + p - \sum fL} \cdot \beta_f^{\sum fD} \cdot \Pi_d}{\pi_{fL} \cdot p^{\sum fD - \sum fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\sum fL} \cdot \Pi_l} \quad (10)$$

Aici:

$$\pi_D = \prod_{j=0}^n p_j^{p_j} \quad (11) \quad \pi_L = \frac{\prod_{i=0}^n r_i^{r_i}}{r^r} \quad (12)$$

$$\pi_{fD} = \frac{\prod_{j=0}^n p_j^{p_j}}{p^p} \quad (13) \quad \pi_{fL} = \prod_{i=0}^m r_i^{r_i} \quad (14)$$

$$\Sigma_D = \sum_{j=0}^n p_j \quad (15) \quad \Sigma_L = \left( \sum_{i=0}^m r_i \right) - r \quad (16)$$

$$\Sigma_{fD} = \left( \sum_{j=0}^n p_j \right) - p \quad (17) \quad \Sigma_{fL} = \sum_{i=0}^m r_i \quad (18)$$

Dacă se notează  $\Phi = \Pi_d / \Pi_l$  și :

$$S = \frac{\bar{\pi}_D}{\pi_L \cdot r^{\Sigma_D - \Sigma_L}} \quad (19), \quad S_f = \frac{\bar{\pi}_{fD}}{\pi_{fL} \cdot p^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}}} \quad (20)$$

egalitățile (9) și (10) mai pot fi scrise :

$$S \cdot \Phi \cdot c_0^{\Sigma_D - r - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - K_0 \cdot (1 - \beta)^{r + \Sigma_L} = 0 \quad (21)$$

$$S_f \cdot \Phi \cdot c^{\Sigma_{fD} + p - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{p + \Sigma_{fD}} - K_0 \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} = 0 \quad (22)$$

Ridicînd termenul  $(1 - \beta)$  la puterea  $r + \Sigma_L$ , rezultă :

$$S \cdot \Phi \cdot c_0^{\Sigma_D - r - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - (-1)^{r + \Sigma_L} \cdot C_{r + \Sigma_L}^{r + \Sigma_L} \cdot K_0 \cdot \beta^{r + \Sigma_L} + \dots + \\ + C_{r - \Sigma_L}^3 \cdot K_0 \cdot \beta^3 - C_{r + \Sigma_L}^2 \cdot K_0 \cdot \beta^2 + C_{r + \Sigma_L} \cdot K_0 \cdot \beta - K_0 = 0 \quad (23)$$

(aici  $C_{r + \Sigma_L}^x$  reprezintă combinări de  $r + \Sigma_L$  elemente, luate cîte  $x$ , iar  $x = 1, 2, 3, \dots, r + \Sigma_L$ )

Expresia (23) este ecuația generală a gradului de transformare al unui reactant oarecare, într-o reacție cu echilibrul deplasat sub acțiunea concentrațiilor în exces ale unor parteneri ai reacției respective.

Dacă se ridică termenul  $(1 - \beta_f)$  la puterea  $\Sigma_{fL}$ , se obține :

$$S_f \cdot \Phi \cdot c^{\Sigma_{fD} + p - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{p + \Sigma_{fD}} - (-1)^{\Sigma_{fL}} \cdot C_{\Sigma_{fL}}^{\Sigma_{fL}} \cdot K_0 \cdot \beta_f^{\Sigma_{fL}} + \dots + \\ + C_{\Sigma_{fL}}^3 \cdot K_0 \cdot \beta_f^3 - C_{\Sigma_{fL}}^2 \cdot K_0 \cdot \beta_f^2 + C_{\Sigma_{fL}} \cdot K_0 \cdot \beta_f - K_0 = 0 \quad (24)$$

Expresia (24) este ecuația generală a gradului de formare al unui produs de reacție oarecare, într-o reacție cu echilibrul deplasat sub acțiunea concentrațiilor în exces ale unor parteneri ai reacției respective.

În practica analitică este necesar să se poată calcula concentrațiile unor parteneri de reacție oarecare, aflați în cantități stoechiometrice față de partenerul principal de reacție, în funcție de  $\beta$ ,  $c_0$  și  $\Phi$  sau în funcție de  $\beta_f$ ,  $c$  și  $\Phi$ , adică să se calculeze concentrația unor parteneri aflați în cantități stoechiometrice, în funcție de excesul altor parteneri de reacție. Dacă se urmează o deducție analogă cu cea de sus, dar în expresia clasică a legii acțiunii masei se menține concentrația partenerului de reacție a cărui concentrație trebuie calculată, se obțin expresiile :

$$K_0 = \frac{\bar{\pi}_D \cdot c_0^{\Sigma_D - r - \Sigma'_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} \cdot \Pi_d}{\pi'_L \cdot r^{\Sigma_D - \Sigma'_L} \cdot (1 - \beta)^{r + \Sigma'_L} \cdot \Pi_l \cdot [R_f]^j} \quad (25)$$

$$K_0 = \frac{\bar{\pi}'_D \cdot c^{\Sigma'_D - r - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma'_D} \cdot \Pi_d \cdot [P_j]^j}{\pi_L \cdot r^{\Sigma'_D - \Sigma_L} \cdot (1 - \beta)^{r + \Sigma_L} \cdot \Pi_l} \quad (26)$$

$$K_0 = \frac{\pi_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + p - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{p + \Sigma_{fD}} \cdot \Pi_d^{\Sigma_{fD}}}{\pi_{fL} \cdot p^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} \cdot \Pi_l \cdot [R_j]^j} \quad (27)$$

$$K_0 = \frac{\pi'_{fD} \cdot c^{\Sigma'_{fD} + p - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{p + \Sigma'_{fD}} \cdot \Pi_d \cdot [P_j]^j}{\pi_{fL} \cdot p^{\Sigma'_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} \cdot \Pi_l} \quad (28)$$

Aici :

$$\pi'_L = \frac{\pi_L}{j^j} \quad (29)$$

$$\pi'_D = \frac{\pi_D}{j^j} \quad (30)$$

$$\pi'_{fL} = \frac{\pi_{fL}}{j^j} \quad (31)$$

$$\pi'_{fD} = \frac{\pi_{fD}}{j^j} \quad (32)$$

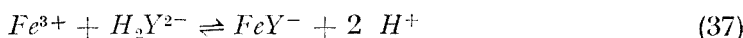
$$\Sigma'_L = \Sigma_L - j \quad (33)$$

$$\Sigma'_D = \Sigma_D - j \quad (34)$$

$$\Sigma'_{fL} = \Sigma_{fL} - j \quad (35)$$

$$\Sigma'_{fD} = \Sigma_{fD} - j \quad (36)$$

Din formulele (25)–(28) se poate exprima concentrația oricărui partener la echilibrul deplasat al oricărei reacții cu parteneri solubili și parțial disociați. Pe această bază, se pot căuta astfel de condiții concrete în care să se efectueze unele analize chimice, încît să se evite erorile de analiză provenite din nerespectarea condițiilor chimice de lucru. În plus, formulele permit calculul excesului necesar de reactivi pentru a se realiza un anumit grad de transformare sau un anumit grad de formare al unui partener oarecare de reacție. Pentru ilustrarea aplicabilității formulelor generale de mai sus, se consideră reacția de titrare complexometrică :



(aici  $Y^{4-}$  este anionul acidului etilendiamintetraacetic). În legătură cu reacția (37) se pot pune multe probleme în ceea ce privește posibilitățile de realizare practică. De exemplu în cazul titrării complexometrice a fierului(III) în prezența altor cationi ( $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  etc.) este necesar să se lucreze în mediu acid, pentru a împiedica formarea complexonaților celorlalți cationi. Este deci necesar să se calculeze excesul maxim de ioni de hidrogen la care reacția (37) mai poate decurge practic total. În acest caz se poate folosi expresia (10) a cărei formă concretă va fi :

$$K_0 = \frac{2^2 \cdot c \cdot \beta_f^3 \cdot \varphi_{H^+}^2}{(1 - \beta_f)^2} \quad (38)$$

Considerînd că se titrează  $10^{-2}$  ioni-gram  $Fe^{3+}$  cu o soluție de  $H_2Y^{2-}$  de aceeași concentrație și presupunînd că  $FeY^-$  se formează în proporție de 99,9% ( $\beta_f = 0,999 \approx 1$ ), rezultă [1,3,4] :

$$\varphi_{H^+} = \sqrt{\frac{K_0 \cdot (1 - \beta_f)^2}{4c}} = \sqrt{\frac{K_{0FeY^-} \cdot (1 - \beta_f)^2}{K_{0H_2Y^{2-}} \cdot 4 \cdot c}} = \sqrt{\frac{10^{25,1} \cdot 10^{-6}}{10^{16,42} \cdot 10^{0,61} \cdot 10^{-2}}} = 10^{2,04} \quad (39)$$



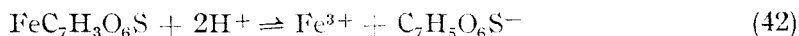
În cazul în care reacția (37) ar avea loc total, concentrația ionilor de hidrogen rezultați din reacție este de  $2 \cdot 10^{-2}$  ioni-gram =  $10^{-1,7}$  ioni-gram. Din formula de definiție a coeficientului de exces [2]:

$$\varphi_{H^+} = \frac{[H^+]_{exces} + [H^+]_{la\ echilibrul\ deplasat}}{[H^+]_{la\ echilibrul\ deplasat}} \approx \frac{[H^+]_{exces}}{10^{-1,7}} \quad (40)$$

rezultă :

$$[H^+]_{exces} \approx 10^{-1,7} \cdot 10^{2,04} = 10^{0,34} = 2,19 \quad (41)$$

Se vede deci că titrarea  $Fe^{3+}$  cu  $H_2Y^{2-}$  se poate efectua chiar în prezența unui exces de 2,19 ioni-gram de hidrogen (HCl 2,19 M). Acest exces este suficient pentru ca marea parte a etilendiamintetraacetaților metalici să nu se formeze și deci să se poată titra fierul(III) cu complexon III în prezența unui mare număr de ioni metalici. Acest calcul este în bună concordanță și cu calculele efectuate pe alte căi [5] și justifică în același timp o serie de metode de determinare ale fierului(III) atât în soluție pure, cât și în amestecuri [6]. În mod obișnuit, titrarea se face numai la  $pH = 1$ , deoarece în mediu puternic acid majoritatea indicatorilor metalocromici nu mai pot funcționa, datorită descompunerii acide a complexșilor lor cu ionii metalici. De exemplu în cazul folosirii acidului sulfosalicilic ( $C_7H_5O_6S^-$ ) drept indicator, în mediu acid poate avea loc reacția :



care împiedică funcționarea corectă a indicatorului. Dacă se acceptă constantele din literatură [5,7,8,9] și se efectuează aceleași calcule, pentru  $\beta = 0,01$ , deci  $(1-\beta) \approx 1$ , și pentru o concentrație de indicator de  $10^{-3}$  moli, în cazul reacției (42) rezultă că excesul de ioni de hidrogen poate fi cel mult de  $10^{-3,50}$  ioni-gram. Pentru  $\beta = 0,99$  se obține un exces de cel mult  $10^{-0,50}$  ioni-gram de hidrogen. Aceste calcule au fost verificate experimental, prin măsurători fotocolorimetrice (aparatură FEK-M sovietic, filtru albastru). Într-un balon cotate de  $100\text{ cm}^3$  s-au luat  $5\text{ cm}^3$  soluție

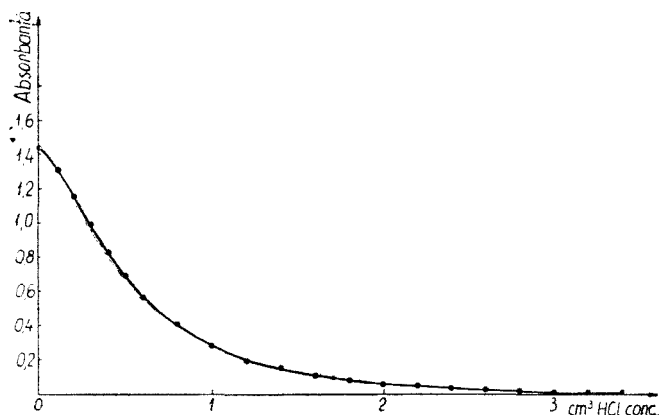


Fig. 1. Descompunerea sulfosalicilatului de fier(III) sub acțiunea acidului clorhidric concentrat.

0,02 M de  $\text{FeCl}_3$ , 5  $\text{cm}^3$  soluție 0,02 M de acid sulfosalicilic și cîte 0—11  $\text{cm}^3$  acid clorhidric concentrat (35%). După aducerea la semn, s-a măsurat absorbanta probelor luate din soluțiile rezultate (cuvă de 2 cm). În fig. 1 se dau rezultatele obținute, din care se vede că între calcule și rezultatele experimentale există o bună concordanță.

(Intrat în redacție la 5 noiembrie 1969)

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Al. Crișan, Rev. Roumaine Chim., **12**, 819 (1967).
2. I. Al. Crișan, M. Novéanu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia **14**(2), 125 (1969).
3. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 1798 (1947).
4. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1965).
5. I. Al. Crișan, Contribuții la determinarea complexometrică a fierului(III), aluminiului(III) și cromului(III), Disertație, Cluj, 1964, pag. 126, 153 și 155.
6. I. Al. Crișan, Studii Cerc. Chim., **15**, 233 (1967).
7. A. Agren, Acta Chem. Scand. **8**, 266 (1954).
8. J. Marcus, Teză, Jerusalem, 1955 citat după: J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén, *Stability Constants*, The Chemical Society, London, Org. Lig., 1957. pag. 97.
9. H. Olerup, Svensk, kem, Tidskr., **55**, 324 (1943).

#### УРАВНЕНИЯ СТЕПЕНИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И СТЕПЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ СО СМЕЩЕННЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ

(Резюме)

В работе выводятся общие формулы степени образования  $\beta_f$  и степени преобразования некоторых партнёров в аналитических реакциях присоединения и замещения, в зависимости от концентраций некоторых партнёров реакции, находящихся в избытке. На этой основе можно вычислить или необходимый избыток реактива, или концентрацию некоторых партнёров при смещённом равновесии соответствующей реакции. Формулы были применены к реакции комплексометрического определения железа (III) с помощью EDTA и были проверены экспериментально при кислотном разложении сульфосалициловокислого железа (III).

#### EQUATIONS DU DEGRÉ DE TRANSFORMATION ET DU DEGRÉ DE FORMATION DANS LES RÉACTIONS ANALYTIQUES À ÉQUILIBRES DÉPLACÉS

(Résumé)

Les auteurs déduisent les formules générales du degré de formation  $\beta_f$  et du degré de transformation  $\beta$  de certains partenaires dans des réactions analytiques d'addition et de substitution, en fonction des concentrations de partenaires de réaction se trouvant en excès. On peut calculer sur cette base soit l'excès nécessaire de réactif, soit la concentration de partenaires dans l'équilibre déplacé de la réaction respective. Les formules ont été appliquées à la réaction de détermination complexométrique du fer(III) avec EDTA et l'on a vérifié expérimentalement lors de la décomposition acide du sulfosalicylate de fer(III).

## THIOCYANATO-CHROM(III)-KOMPLEXE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE (VI)

Bestimmung des Kadmiums mit rhodanilatähnlichen Verbindungen

ION GĂNESCU, CSABA VÁRHELYI und ALEXANDRU POPESCU

Die häufigsten gravimetrischen Bestimmungsformen des Kadmiums als einfache Salze sind die folgenden:  $\text{CdSO}_4$  [1],  $\text{CdS}$  [2],  $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , bzw.  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [3]. Von den anderen schwerlöslichen einfachen und klassischen Komplexsalzen kommen auch die  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$  [4] und  $\text{CdSe}$  [5] in Betracht. Die elektrolytische Kadmiumbestimmung aus kaliumcyanidhaltiger Lösung kann man auch leicht durchführen [6].

Das Kadmiumion bildet im Wasser sehr schwer lösliche Verbindungen mit einer Reihe von Chelatbildnern. Für die quantitative Ausscheidung dieses Metalls für gravimetrische Zwecke sind die folgenden Bestimmungsformen sehr geeignet: Kadmiumoxinat:  $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  [7], Kadmiumehinaldinat:  $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  [8], Kadmiumanthranilat:  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  [9], Kadmiummercaptopbenzthiazolat  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2$  [10] und auch die entsprechenden Derivate der Chinolinphosphoniumsäure [11], des Guanylthiokarbamids [12], der Diäthyl-dithiophosphorsäure [13] und des 1,2-di-2-Pyridyläthylens [14]. Wichtige gravimetrische oder volumetrische Bestimmungsformen stellen auch die Thiocyanato-komplexsalze des Kadmiums dar. Spacu und Dick [15] bestimmen das obenerwähnte Metall als  $[\text{Cd}(\text{Pyridin})_2]_2 \cdot (\text{NCS})_2$ , Grecu und Mitarbeiter [16] als  $[\text{Cd}(\text{Pyrimidon})_2](\text{NCS})_2$ , bzw. Pirtea [17] als  $[\text{Cd}(\text{Dipyridyl})_2](\text{NCS})_2$ .

Das schwerlösliche Reineckeat des Kadmiums  $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$  [18] ist auch für gravimetrische Zwecke verwendet [19]. Liteanu und Mitarbeiter [20–23] untersuchen die thermische Stabilität, die Löslichkeit und die analytische Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindung.

Bemerkenswert ist, dass die Löslichkeit des Reineckeatess sich vermindert, wenn die hydratisierten Kadmiumionen mit Pyridin, o-Phenanthrolin [23] oder mit Pyridin-2-aldoxym [24] komplexiert sind. Diese Erscheinung führte zur Ausarbeitung einiger neuen gravimetrischen und volumetrischen Bestimmungsmethoden für das Kadmium.

In früheren Arbeiten haben wir über die Darstellung von reineckesalzähnlichen Verbindungen:  $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$  durch Wechselwirkung von entwässertem  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  und aromatischen und heterocyclischen Aminen berichtet [25, 26].

Diese Verbindungen bilden schwer lösliche Salze vom Typ  $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ .

Wir haben beobachtet, dass die Löslichkeit der Kadmiumderivate sich nach Komplexierung der Kadmium-ionen mit aliphatischen und heterocyclischen Diaminen, wie Äthylendiamin, Propylendiamin,  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, o-Phenanthrolin vermindert.

Die entstehenden rotviolette, mikrokristalline Niederschläge:  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{pn})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{Dyp})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{o-Phen})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$  und  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ , wo „Amin“ = Anilin, p-Toluidin, p-Anisidin usw., sind unlöslich im Wasser und in Alkohol-Wasser-Mischungen (1:3–5). Sie lösen sich leicht in Dimethylformamid, Aceton, Methyl-äthylketon und auch in Pyridin. Die obenerwähnten Eigenschaften ermöglichen die gravimetrische und kolorimetrische Bestimmung des Cadmiums in Form von reinecke- bzw. rhodanilatähnlichen Verbindungen. Die thermogravimetrische Analyse dieser Komplexsalze zeigt, dass sie sich über 150–160°C zersetzen. Das Endprodukt der Pyrolyse um 600–650°C ist ein stöchiometrisches Gemisch von  $\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Heizungsgeschwindigkeit: 10°/Min). Daraus geht hervor, dass die Trocknung der Niederschläge gegen 100–110°C ist.

Die Ausfällung der Niederschläge ist in neutralem oder schwach alkalischem Medium quantitativ. Im Vergleich mit den anderen gravimetrischen Methoden für die Bestimmung des Cadmiums besitzen die rhodanilatähnlichen Kadmiumsalze sehr günstige gravimetrische Faktoren:  $f_{\text{Cd}} = \frac{\text{Cd}}{[\text{Cd}(\text{am})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2} = 0,08 - 0,095$ .

Diese Bestimmungsmethode ist aber nicht spezifisch für Kadmium. Die zweiwertigen Übergangsmetalle, wie Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), bilden auch schwerlösliche Verbindungen mit analoger Zusammensetzung in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen. Einige einwertige Metalle, wie Ag(I), Hg(I), Cu(I), Tl(I) und Au(I) stören desgleichen die Bestimmung. Die letzten Metallionen aber kann man aus sauren Lösungen entfernen. Die Bestimmung des obenerwähnten Metalls kann man dagegen in Anwesenheit von Alkali-, und Erdalkali-Ionen, als auch neben drei- und vierwertigen Metallen, wie Al(III), La(III) Zr (IV) und Th(IV) mit guter Genauigkeit ausführen.

In dieser Arbeit wurden einige gravimetrische, kolorimetrische und konduktometrische Methoden für die Bestimmung des Cadmiums als  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{Dypyridyl})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ , bzw.  $[\text{Cd}(\text{o-Phenanthrolin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$  experimentiert. Die Genauigkeit dieser Methoden entspricht derselben der wichtigsten bekannten gravimetrischen Bestimmungsformen des Cadmiums.

**Experimenteller Teil.** Das Ammonium-rhodanilat:  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde nach der Methode von Gănescu [25] aus entwässertem  $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  und Anilin erhalten. Für die analytischen Messungen wurde eine 3%-e Lösung in Äthanol-Wasser-Mischung verwendet.

*Gravimetrische Bestimmung des Cadmiums als  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ , bzw. als  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$*

1,0–50,0 mg Kadmium in 25 ml Wasser werden bei Wasserbadtemperatur mit einem Überschuss von Komplexbildnern (Äthylendiamin, Pyperazin, bzw.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, o-Phenanthrolin) behandelt. Nach etwa 30 Minuten Stehenlassen wird die Lösung abgekühlt, auf 25–30 ml Volumen verdünnt und mit einem Überschuss von 3%-iger  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$ -Lösung versetzt. Nach 10–15 Minuten wird die ausgeschiedene rotviolette, mikrokristalline Masse auf einem Goochtiegel 1 G<sub>4</sub> abgesaugt, mit verdünntem Äthanol (1:5) und dann mit Äther gewaschen und bei 80–90° eine Stunde lang getrocknet.

Die Ergebnisse bei Anwendung von Äthylendiamin und Pyperazin als Komplexbildnern sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

**Gravimetrische Bestimmung des Kadmiums als  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2(\text{A})$  bzw. als  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2(\text{B})$**

Cd mg ber	A mg gef.	Cd mg gef.	$\Delta\text{Cd}$ mg	$\Delta\text{Cd}$ (%)	B mg gef.	Cd mg gef.	$\Delta\text{Cd}$ mg	$\Delta\text{Cd}$ (%)
1,124	12,40	1,138	0,014	+ 1,24	11,60	1,143	0,019	+ 1,53
2,248	24,60	2,259	0,011	+ 0,48	23,00	2,267	0,019	+ 0,84
4,496	49,10	4,508	0,012	+ 0,26	45,70	4,506	0,010	+ 0,22
6,744	73,60	6,758	0,014	+ 0,20	68,60	6,763	0,019	+ 0,28
8,992	98,10	9,008	0,016	+ 0,17	91,50	9,021	0,029	+ 0,32
11,240	122,60	11,258	0,018	+ 0,16	113,50	11,191	0,049	- 0,43
13,488	147,00	13,499	0,011	+ 0,08	137,00	13,508	0,020	+ 0,14
17,984	196,10	18,007	0,023	+ 0,12	182,10	17,955	0,029	- 0,16
26,976	294,0	26,998	0,022	+ 0,08	273,30	26,947	0,029	- 0,10
31,472	343,00	31,497	0,025	+ 0,07	319,50	31,502	0,030	+ 0,09
44,960	490,00	44,996	0,036	+ 0,08	456,20	44,981	0,021	+ 0,04

$L_m = 6,7475$  (Aus 8 Bst.  
 $S_m = 0,0032$  von 6,744 mg Cd)  
 $6,74106 < Q < 6,75394$   
 Gravim. Faktor: 0,09183

$L_m = 6,7505$  (Aus 8 Best.  
 $S_m = 0,00325$  von je 6,744 mg Cd)  
 $6,744 < Q < 6,757$   
 Gravim. Faktor: 0,0986

*Kolorimetrische Bestimmung des Kadmiums als  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$  bzw.  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ .*

1,0–25,0 mg Kadmium in 25 ml Wasser werden bei 80–90°C auf dem Wasserbade mit einem Überschuss von Äthylendiamin, bzw. Pyperazin behandelt und dann mit einem Überschuss von 3%-igem  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$  ausgefällt, abgesaugt, mit verdünntem Äthanol gewaschen, in Aceton gelöst und in einem Messkolben von 25 ml mit dem letzten Lösungsmittel aufgefüllt. Die Extinktion der rot-violetten Lösungen wird mit einem „Specoll“ Kolorimeter unter Verwendung von einem grünen Filter gemessen. Die Eichkurve für die Messungen wurde mit den entsprechenden Kadmium-rhodanilaten in Aceton aufgenommen. Die Experimentellaten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

**Kolorimetrische Bestimmung des Kadmiums als  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$  bzw. als  $[\text{Cd}(\text{Pyperazin})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$  (B)**

Cd mg ber.	Cd mg gef.	$\Delta\text{Cd}$ mg	$\Delta\text{Cd}$ (%)	Cd mg ber.	Cd mg gef.	$\Delta\text{Cd}$ mg	$\Delta\text{Cd}$ (%)
1,124	1,121	0,003	- 0,26	1,124	1,120	0,004	- 0,35
2,248	2,244	0,004	- 0,17	2,248	2,243	0,005	- 0,22
6,744	6,740	0,004	- 0,05	6,744	6,738	0,006	- 0,08
11,240	11,222	0,018	- 0,16	11,240	11,263	0,023	+ 0,20
15,736	15,777	0,041	+ 0,26	15,736	15,714	0,022	- 0,13
20,232	20,322	0,090	+ 0,44	20,232	20,343	0,110	+ 0,54
22,480	22,580	0,100	+ 0,44	22,480	22,614	0,134	+ 0,59

$L_m = 6,71418$  (Aus 8 Best. von je  
 6,744 mg Cd)  
 $S_m = 0,00162$   
 $6,7385 < Q < 6,7450$

$L_m = 6,7435$  (Aus 8 Best. von  
 je 6,744 mg Cd)  
 $S_m = 0,00212$   
 $6,7393 < Q < 6,7477$

*Konduktometrische Bestimmung des Kadmiums als  $Cd[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$  bzw. als  $[Cd(Dipyridyl)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$  und  $[Cd(o-Phenanthrolin)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ .*

1,0–50,0 mg Kadmium in 50 ml Wasser werden in An- und Abwesenheit von Komplexbildnern ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridyl und o-Phenanthrolin) mit 0,025 n  $NH_4[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$  in Äthanol konduktometrisch titriert. Im Laufe der Bestimmung wurden in 2–3 Min. Zeitweile unter ständigem Umrühren aliquote Teile der Rhodanilatlösung zugefügt. Es wurde ein gewöhnlicher konduktometrischer Apparat mit einer YTWK-Brücke und mit einem „Multiflex“-Galvanometer als Nullinstrument verwendet.

Die konduktometrischen Kurven haben verschiedene Formen je nach der verwendeten Bestimmungsmethode. Die schärfsten Knickpunkte beim Äquivalenzpunkt wurden bei der Titrierung des  $Cd^{2+}$  erhalten.

Die Genauigkeit der verwendeten neuen Methoden wurde mit dem Vergleichen von je 8 parallel angeführten Gewichtsanalysen, kolorimetrischen, bzw. konduktometrischen Messungen bestimmt. Die Standardabweichung des Mittelwertes ( $L$ ) gibt die kleinsten Werte ( $S$ ) im Falle der konduktometrischen Messungen. Diese Methode ist aber nur bei reinen Kadmiumlösungen verwendbar. Beim Vergleichen der Bestimmungsmethoden in Form von  $[Cd(en)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$  und  $[Cd(Pyperazin)][Cr(NCS)_4(Amin)_2]_2$  geht hervor, dass die erste Verbindung genauere Ergebnisse auf gravimetrischem, als auf kolorimetrischem Wege gibt.

Tabelle 3

**Konduktometrische Bestimmung des Kadmiums als  $Cd[Cr(CNS)_4(Anilin)_2]_2$  (A),  $[Cd(Dipyridyl)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$  (B), bzw.  $[Cd(o-Phen)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$  (C).**

Bestimmungsform:

A			B			C			
Cd mg ber.	Cd mg gef.	$\Delta Cd$ mg	Cd (%)	Cd mg gef.	$\Delta Cd$ mg	$\Delta Cd$ (%)	Cd mg gef.	$\Delta Cd$ mg	Cd (%)
1,124	1,114	0,010	-0,88	1,114	0,010	-0,88	1,112	0,012	-1,06
2,248	2,258	0,010	+0,44	2,260	0,012	+0,53	2,234	0,014	-0,62
6,744	6,726	0,018	-0,26	6,764	0,020	+0,29	6,757	0,023	-0,34
11,240	11,215	0,025	-0,22	11,257	0,027	+0,24	11,271	0,031	+0,27
17,984	17,947	0,037	-0,20	17,957	0,027	-0,15	17,953	0,031	-0,17
26,776	26,746	0,030	-0,11	26,745	0,031	-0,11	26,741	0,035	-0,13
44,960	44,923	0,037	+0,08	44,911	0,049	-0,10	44,921	0,039	-0,08

 $L_m = 6,7478$  $L_m = 6,7481$  $L_m = 6,7465$ 

(aus 8 Bestimmungen von je 6,744 mg Cd)

 $S_m = 0,00331$  $S_m = 0,00413$  $S_m = 0,00489$  $6,7412 < Q < 6,7544$  $6,7398 < Q < 6,7564$  $6,7367 < Q < 6,7563$ 

(Eingegangen am 29. September 1969)

## L I T E R A T U R

1. F. P. Treadwell, *Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Band, 2. Aufl. Verl. Deuticke, Wien, 1949, S. 157.
2. I. Sarudi, *Z. analyt. Chem.*, **121**, 348 (1941).
3. L. W. Winkler, *Z. angew. Chem.*, **34**, 466 (1921).
4. Z. T. Maksimycheva und A. Babaev, *Zavodskaya Lab.*, **30**, 273 (1964).
5. J. K. Taimm und Ram Rakshpal, *J. prakt. Chem.*, **23**, 188 (1964).
6. W. D. Treadwell und K. S. Guiterman, *Z. analyt. Chem.*, **52**, 464 (1913).
7. R. Berg, *Z. analyt. Chem.*, **71**, 321 (1927).
8. P. Ray und M. K. Bose, *Z. analyt. Chem.*, **95**, 400 (1933).
9. H. Funk und M. Ditt, *Z. analyt. Chem.*, **91**, 332 (1933).

10. G. Spacu und M. Kuras, Z. analyt. Chem., **102**, 108 (1935).
11. R. F. Sympton und R. K. Ingham, Anal. Chem., **39**, 262 (1967).
12. F. C. Garcia und F. C. Selva, Ars. Pharm., **7**, 47 (1966), C. A. **65**, 4646 (1966).
13. H. Bode und W. Arnsward, Z. analyt. Chem., **193**, 415 (1963).
14. E. Asmus und W. Werner, Z. analyt. Chem., **223**, 334 (1967).
15. G. Spacu und J. Dick, Z. analyt. Chem., **73**, 279 (1928).
16. G. H. Grecu, Handelsmann und E. Curea, Rev. Chim. (București), **11**, 587 (1960).
17. J. Pirtea, Rev. Chim. (București), **16**, 288 (1965).
18. O. T. Christensen, J. prakt. Chem., [2] **45**, 371 (1892).
19. I. L. Bagbanli, Doklady Akad. Nauk. Azerb. S.S.R., **12**, 459 (1956).
20. C. Liteanu und G. Boda, Zhur. fiz. Khim., **38**, 2019 (1964).
21. C. Liteanu und G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, (1) 41 (1962).
22. C. Liteanu und G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, (2) 139 (1962).
23. C. Liteanu und I. Rostás, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **3**, (1), 215 (1963).
24. A. Doadro und M. Arroyo, Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B. **60**, 403 (1964).
25. I. Gănescu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, (1) 103 (1966).
26. Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Monatsh., **98**, 472 (1967).

### COMPLECȘII TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (VI)

*Determinarea cadmiului sub formă de combinații analoge sării lui Reinecke*

(R e z u m a t)

S-au elaborat metode noi gravimetrice, colorimetrice și conductometrice pentru determinarea cadmiului sub formă de complecși analogi sării lui Reinecke:  $\text{Cd}[(\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2)_2]$ ,  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{piperazină})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{dipiridil})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ , respectiv  $[\text{Cd}(\text{o-fenantrolină})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ . Din prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale se constată că valoarea lui  $S_m$  este mai favorabilă în cazul determinărilor sub formă de  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$  față de  $[\text{Cd}(\text{piperazină})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ .

Metodele gravimetrice și colorimetrice descrise în lucrare se pot aplica în prezența metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, precum și în prezența unor metale tri- și tetravalente. Unele metale bivalente ca Zn, Cu, Ni jencază determinările pe această cale.

### ТИОЦИАНАТОХРОМОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (VI)

*Определение кадмия в виде соединений аналогов соли Рейнеке*

(Р е з ю м е)

Авторы выработали новые гравиметрические, колориметрические и кондуктометрические методы определения кадмия в виде комплексов аналогов соли Рейнеке:  $\text{Cd}[(\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2)_2]$ ,  $\text{Cd}[(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{ниперазин})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{дипиридил})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ , соответственно  $[\text{Cd}(\text{o-фенантролин})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ . Статистическая обработка экспериментальных результатов показывает, что значение  $S_m$  благоприятнее в случае определений в виде  $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$  по сравнению с  $[\text{Cd}(\text{ниперазин})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ .

Гравиметрические и колориметрические методы, описанные в работе, можно применять в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов, а также в присутствии некоторых трёхвалентных и четырёхвалентных металлов. Некоторые двухвалентные металлы, как, напр., Zn, Cu, Ni затрагивают определения, проведенные этим способом.





NUMERE APĂRUTE — ВЫШЕДШИЕ НОМЕРА  
NUMEROS PARUS — ISSUED NUMBERS —  
ERSCHIENENE NUMMERN

1956

BULETINUL UNIVERSITĂȚILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţe  
sociale, vol. I, nr. 1—2  
A KOLOZSVARI BABEŞ ES BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMÉNYEI, társadalom-  
tudományi sorozat, I. évfolyam, 1—2. szám

1957

BULETINUL UNIVERSITĂȚILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţele  
naturii, vol. II, nr. 1—2  
A KOLOZSVARI BABEŞ ES BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMÉNYEI, termé-  
szettudományi sorozat, II. évfolyam, 1—2. szám

1958

STUDIA UNIVERSITATUM VICTOR BABEŞ ET BOLYAI, Tomus III

Nr. 1, Series III Fasciculus 1, Philosophia  
Nr. 2, Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia  
Nr. 3, Series I Fasciculus 1, Mathematica  
Nr. 4, Series I Fasciculus 2, Chemia  
Nr. 5, Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia  
Nr. 6, Series IV Fasciculus 1, Philologia  
Nr. 7, Series II Fasciculus 2, Biologia  
Nr. 8, Series IV Fasciculus 2, Historia

1959

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Physica  
Series I Fasciculus 2, Chemia  
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia  
Series II Fasciculus 2, Biologia  
Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia  
Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia  
Series IV Fasciculus 1, Historia  
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1960

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica  
Series I Fasciculus 2, Chemia  
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia  
Series II Fasciculus 2, Biologia

Series III Fasciculus 1, Philosophia et Oeconomica  
Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia  
Series IV Fasciculus 1, Historia  
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1961

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ--BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica  
Series I Fasciculus 2, Chemia  
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia  
Series II Fasciculus 2, Biologia  
Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia  
Series III Fasciculus 2, Oeconomica et Iurisprudentia  
Series IV Fasciculus 1, Historia  
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1962, 1963, 1964, 1965

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ--BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1  
Series Mathematica—Physica, fasciculus 2  
Series Chemia, fasciculus 1  
Series Chemia, fasciculus 2  
Series Geologia—Geographia, fasciculus 1  
Series Geologia—Geographia, fasciculus 2  
Series Biologia, fasciculus 1  
Series Biologia, fasciculus 2  
Series Philosophia et Oeconomica  
Series Psychologia—Paedagogia  
Series Iurisprudentia  
Series Historia, fasciculus 1  
Series Historia, fasciculus 2  
Series Philologia, fasciculus 1  
Series Philologia, fasciculus 2

1966, 1967, 1968, 1969

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ--BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1  
Series Mathematica—Physica, fasciculus 2  
Series Chemia, fasciculus 1  
Series Chemia, fasciculus 2  
Series Geologia—Geographia, fasciculus 1  
Series Geologia—Geographia, fasciculus 2  
Series Biologia, fasciculus 1  
Series Biologia, fasciculus 2  
Series Philosophia  
Series Oeconomica  
Series Psychologia-Paedagogia  
Series Iurisprudentia  
Series Historia, fasciculus 1  
Series Historia, fasciculus 2  
Series Philologia, fasciculus 1  
Series Philologia, fasciculus 2



Intreprinderea Poligrafică Cluj — 17/1970

În cel de al XV-lea an de apariție (1970) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile :

matematică—mecanică (2 fascicule);  
fizică (2 fascicule);  
chimie (2 fascicule);  
geologie—mineralogie (2 fascicule);  
geografie (2 fascicule);  
biologie (2 fascicule);  
filozofie;  
sociologie;  
științe economice (2 fascicule);  
psihologie—pedagogie;  
științe juridice;  
istorie (2 fascicule);  
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На XV году издания (1970) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями:

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

Dans leur XV-me année de publication (1970) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes :

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

43870