

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1970

C L U J

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

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

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 134 50

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

- J. MÁTHÉ, Semi-empirical Molecular-orbital Calculations. Evaluation of the Effects Due to the Neighbouring Atomic Centers ● Calcule de orbitale moleculare semiempirice. Evaluarea efectului cauzat de centre atomice vecine ● Вычисления полуэмпирических молекулярных орбиталей. Оценка эффекта, вызываемого соседними атомными центрами 5
- E. CORDOȘ, E. CÎRLIG, O nouă metodă cinetică de determinare a acidului uric ● Новый кинетический метод определения мочевой кислоты ● A New Kinetic Method for Determining the Uric Acid 13
- E. CORDOȘ, Asupra determinării vitezei de reacție prin metoda integrării (I). Cazurile $c = at^n$ și reacții de ordinul întâi ● Об определении скорости реакций методом интегрирования (I). Случаи $c = at^n$ и реакции первого порядка ● Détermination de la vitesse de réaction par la méthode d'intégration (I). Cas de $c = at^n$ et réactions du premier ordre. 17
- A. ȘUTEU, T. HODIȘAN, A. NAUMESCU, Dosage colorimétrique du Ce^{4+} avec o-aminophénol ● Determinarea colorimetrică a Ce^{4+} cu o-aminofenol ● Колориметрическое определение Ce^{4+} o-аминофенолом 23
- CS. VÁRHELYI, I. ZSAKÓ, Z. FINTA, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XXX). New bis-dimethyl-glyoximato-dinitro-cobalt (III) derivatives and aqutation kinetics of the $Co(DH)_2(NO_2)_2^-$ ion ● Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție în complecși (XXX). Noi derivați bis-dimethylglyoximato dinitro cobaltici și cinetica de acvăție a ionului $Co(DH)_2(NO_2)_2^-$ ● Кинетика и механизм реакций замещения в комплексах (XXX). Новые бис-диметилглиоксимато-днитро-кобальтовые производные и кинетика аквации иона $Co(DH)_2(NO_2)_2^-$ 27
- I. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, M. AGOȘESCU, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XXXIII). Thermal decomposition of $[Co(DH)_2 Am_2] X$ type complexes in isothermal conditions ● Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție a complecșilor (XXXIII). Descompunerea termică a complecșilor de tipul $[Co(DH)_2 Am_2] X$ în condiții izoterme ● Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XXXIII). Термическое разложение комплексов типа $[Co(DH)_2(Am)_2] X$ в изотермических условиях 33
- C. LIȚEANU, E. HOPÎRTEAN, Studiu asupra electrozilor-membrane polimer + plastifiant (IV). Utilizarea membranei PCV + tricrezilfosfat ca electro indicator în titrarea potențiomtrică a unor acizi slabi, baze slabe și a unor amestecuri de acizi sau baze ● Исследование электродов-мембран полимер + пластификатор (IV). Использование полихлорвинильной мембраны + трикрезилфосфат в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании слабых кислот, слабых оснований и смесей кислот или оснований ● Étude des électrodes-membranes de polymère + plastifiant (IV). Utilisation de la membrane PCV + tricrésylphosphate comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique d'acides faibles, de bases faibles et de mélanges d'acides ou de bases 41
- L. VANCEA, I. HAIDUC, The Ammonolysis of Organotrichlorosilanes ● Амонолиза органо-трихлорсиланов ● Аммонолиз органотрихлорсиланов 45

- CS. MUZSNAY, Calculation of Ionic Equilibria by Means of Transformed Quantities (I). Transformation of quadratic equations ● Calcule de echilibre ionice prin intermediul mărimilor transformate (I). Transformarea ecuației de gradul doi ● Вычисления ионных равновесий через посредство преобразованных величин (I). Преобразование уравнения второй степени 53
- M. IONESCU, I. HOPĂRTEAN, Despre acridone (XXXVIII). Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul hidrochinonei în prezența acidului polifosforic ● Об акридонах (XXXVIII). Конденсация 2,4-динитробензальдегида с диметилэфиром гидрохинона в присутствии полифосфорной кислоты ● Acridones (XXXVIII). Condensation of 2,4-Dinitrobenzaldehyde with Hydroquinone-dimethylether in the Presence of the Polyphosphoric Acid 67
- C. MAKKAY, F. MAKKAY, M. IONESCU, Comportarea polarografică a oxazolilor 2,5-disubstituiți (I). Influența temperaturii asupra curentului de difuziune ● Полярографическое поведение 2,5-двухзамещённых оксазолов (I). Влияние температуры на диффузионный ток ● Comportement polarographique des oxazols 2,5-disubstitués (I). Influence de la température sur le courant de diffusion 71
- A. POP, GH. WEISS, L. CORMOȘ, Echilibru de faze în sisteme lichide. Apă — acid salicilic — acetat de butil și apă — fenol — acetat de butil — acid salicilic ● Фазовые равновесия в жидких системах. Вода — салициловая кислота — ацетат бутила и вода — фенол — ацетат бутила — салициловая кислота ● Équilibres de phases dans des systèmes liquides. Eau — acide salicylique — acétate de butyle; eau — phénol — acétate de butyle — acide salicylique 77
- CONST. GH. MACAROVICI, M. BENEA, Oxydes mixtes au titane (IV). Décomposition thermique du titanyle oxalate de triéthylène-diamino — chrome (III) décahydrate ● Oxiți miști cu titan (IV). Descompunerea termică a titaniloxalatului de trietilendiamina crom(III) decahidrat ● Смешанные окиси с титаном (IV). Термическое разложение декагидрата титанлоксалата триэтилендиаминхрома (III) 83
- I. VODNĂR, Hydroperoxidation of Organic Compounds at the Liquid/Gas Interface (II). Hydroperoxidation of cumene with oxygen 3. ● Hidroperoxidarea substanțelor organice în pelicula de lichid (II). Hidroperoxidarea cumenului cu oxigen ● Гидропероксидирование органических веществ в жидкой плёнке (II). Гидропероксидирование кумола кислородом 91
- V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, I. BALĂZS, Derivatives of Furan (IX). The anilide of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid ● Derivați ai furanului (IX). Anilida acidului 5-(2-benzotiazolil)-furan-2-carboxilic ● Производные фурана (IV). Анлид 5-(2-бензотиазолил)-фуран-2-карбоновой кислоты 97
- L. GEORGESCU, I. AL. CRIȘAN, Titrarea extractivă a cuprului și zincului cu punct final îndepărtat ● Экстрактивное титрование цинка и меди с удалённой конечной точкой ● Titrage extractif du cuivre et du zinc à point final éloigné. 101
- A. POP, N. DULĂMIȚĂ, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (I). Prepararea și studiul acidității sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ ● Исследование физико-химических свойств глинозёмов, активированных металлическими двуокисями (I). Получение и исследование кислотности систем $Al_2O_3-CeO_2$ ● Étude des propriétés physico-chimiques des aluminés activées par des dioxydes métalliques (I). Préparation et étude de l'acidité des systèmes $Al_2O_3-CeO_2$ 107
- I. ZSAKÓ, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XXXVII). Thermal Decomposition of Bis- α -dioximato-diamino-cobalt-(III)-Complexes ● Кинетика și mecanismul reacțiilor de substituție a complexelor (XXXVII). Descompunerea termică a complexelor bis- α -dioximato-diamino-cobaltici ● Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XXXVII). Термическое разложение бис- α -диоксимато-диаминно-кобальтовых комплексов 113
- F. MAKKAY, S. MAKKAY, M. IONESCU, Comportarea polarografică a oxazolilor 2,5-disubstituiți (II). Influența temperaturii asupra potențialului de semiundă, respectiv asupra coeficientului de transfer ● Полярографическое поведение 2,5-двухзамещённых оксазолов (II). Влияние температуры на полуволновой потенциал, соответственно на коэффициент переноса ● Comportement polarographique des oxazols 2,5-disubstitués (II). Influence de la température respectivement sur le potentiel de semi-onde et sur le coefficient de transfert 119
- D. SUCIU, Prepararea și proprietățile unor 2-amino și 2-acil-amino-4-metil-5-(α -haloacetil)tiazoli ● Получение и свойства некоторых 2-амино и 2-ациламино-4-метил-5-(α -галогеноацетил)тиазолов ● The Preparation and Properties of some 2-Amino- and 2-Acylamino-4-methyl-5-(α -haloacetyl) Thiazoles 123

I. VODNÁR, ED. TOTN, Descompunerea hidropoxidului de cumen pe schimbători de ioni (V). Mecanismul reacției ● Разложение гидроперекиси кумола на ионообменниках (V). Механизм реакции ● Decomposition of Cumene Hydroperoxide on Ion Exchangers (V). Reaction Mechanism	131
FR. MÁNOK, CS. VÁRHELYI, I. MIKULÁS, Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXIX). Potentiometrische Untersuchung über die Bildung der Kupfer (II)-Chelate mit 1,2-Cyclopentandiondioxim ● Despre α -dioxinații metalelor de tranziție (XXIX). Studiu potențimetric asupra formării chelaților de cupru (II) cu 1,2-ciclopentandiondioximă ● Об α -диоксиматах переходных металлов (XXIX). Потенциометрическое исследование образования хелатов меди (II) с 1,2-циклопентандиондиоксимом	139
V. FĂRCĂȘAN, FL. PAIU, O nouă metodă de preparare a 2-[5'-nitrofuril (2')]-benziazolului ● Новый метод получения 2-[5'-нитрофурил (2')]-бензтиазола ● Nouvelle méthode de préparation du 2-[5'-Nitrofuryle (2')]-Benzthiazol	145
Recenzii — Рецензии — Books — Livres parus	
G. Charlot, Les réactions chimiques en solutions, L'analyse qualitative minérale (C. LITEANU)	147
Chemical Energetics and the Curriculum (G. NIAC)	148
J. C. Damiano, Problèmes de chimie générale (V. FĂRCĂȘAN)	148
Das Fischer Lexikon — Chemie (E. VARGHA)	149

SEMI-EMPIRICAL MOLECULAR-ORBITAL CALCULATIONS.
EVALUATION OF THE EFFECTS DUE TO THE NEIGHBOURING
ATOMIC CENTERS

J. MÁTHÉ

The semi-empirical molecular orbital calculations simplify and reduce the computational work by substituting given quantities (diagonal and off-diagonal matrix elements), with equivalent parameters that can be obtained by much simpler techniques, or from experimental data. Generally we use iterative procedure to readjust the empirical parameters. The progress of the semi-empirical method is reflected in more and more sophisticated approximations of the matrix elements. In this paper we discuss only the evaluation of diagonal matrix elements. There are several papers which examine the approximations used for the off-diagonal matrix elements [1 - 11]. In the Mulliken - Wolfsberg - Helmholz molecular-orbital calculations the diagonal matrix elements (Coulomb integrals) are evaluated from atomic ionization data, taking into account the atomic charge and configuration [12]. Jørgensen et al. corrected the diagonal matrix elements with the electrostatic Madelung energies due to the neighbouring atomic centers [13]. The effect of neighbouring atoms are complex, the point charge Madelung potential calculations do not include some covalency effects: penetration of the atomic orbitals on one center into the imperfectly shielded nuclear fields of other centers and the electron cloud expansion effect [14]. Approximations have been suggested by Ros for evaluating the effective nuclear charge, taking into account the penetration effect [15].

The purpose of this paper is to present a new method for the evaluation of the neighbouring atom effects, including electrostatic interactions and covalent electron penetration effects.

The diagonal elements h_{ii} of the secular equations are of the following form :

$$\begin{aligned}
 h_{ii} = \langle x_i(1) | \mathcal{H} | x_i(1) \rangle = & \left\langle x_i(1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{z_\alpha}{r_{\alpha i}} \right| x_i(1) \right\rangle + \sum_{j \neq i} \left\langle x_i(1) \left| \frac{x_j(2) x_j(2)}{r_{12}} \right| x_i(1) \right\rangle - \\
 & - \sum_{j \neq i} \delta_{s_i s_j} \left\langle x_i(1) \left| \frac{x_j(2) x_j(1)}{r_{12}} \right| x_j(2) \right\rangle - \sum_{\beta} \left\langle x_i(1) \left| \frac{z_\beta}{r_{\beta i}} \right| x_i(1) \right\rangle + \\
 & + \sum_{k \neq i} \left\langle x_i(1) \left| \frac{x_k(2) x_k(2)}{r_{12}} \right| x_i(1) \right\rangle - \sum_{k \neq i} \delta_{s_i s_k} \left\langle x_i(1) \left| \frac{x_k(2) x_k(1)}{r_{12}} \right| x_i(2) \right\rangle
 \end{aligned}$$

The x_i orbital belongs to the α nucleus, β stands for all the other atoms in molecule. The summations j are extended over all occupied orbitals of α atom, the summation k over all occupied orbitals of β atoms. The first three terms represent the kinetic energy and the interaction of the electron on the i th orbital with the α nucleus and other electrons. These terms, neglecting the reduction of the interelectronic repulsion, can be approximated with the free-ion energy, i.e. with the valence state ionization energy. The last three terms express the interaction of the i th electron with the other atoms. These terms can be equalized approximately with the Madelung energy of the β ions, as proposed by Jørgensen [13], Ros [15] and Cotton [16]. Thus one can write

$$h_{ii} = \text{VSIE}(q_\alpha) + \sum_{\beta} \frac{q_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

where q_α is the charge of α atom obtained by the Mulliken population analysis [17]. The valence state ionization energies can be evaluated using a quadratic equation:

$$\text{VSIE} = Aq^2 + Bq + C$$

The A , B and C parameters are given by Bash, Viste and Gray [18].

The effective charge of β atoms z_β which act on the i th electron (centered at the α nucleus) would differ from the formal charge because of the penetration of i th orbital in the electron shell of β atom. We propose the following procedure to evaluate the z_β . If we consider the α and β atoms as point charges, z_β will be equal to the formal charge of β atom, obtained by the population analysis: $Z_\beta - \sum_k n_k(\beta)$; where $n_\beta = \sum_k n_k(\beta)$ represents the number of electrons centered at the β nucleus. The β nucleus is completely screened by its electrons. Z_β is the nuclear charge. In fact as a consequence of partial covalent bond formation the α electrons penetrate into the β electron cloud, the screening of the β th atom nuclear charge by the n_β electrons is not complete. The effective charge of β ligands become more positive than the formal charge. We can take into account this effect by multiplying the number of electrons with some screening constants $\sigma_k < 1$. (e.g. with the Slater screening constants). Thus the effective charge will be:

$$z_\beta = Z_\beta - \sum_k n_k(\beta) \sigma_k$$

where σ_k is the screening constant of k th electrons.

As the probability of finding α electrons near the β nucleus increases, the effective charge increases correspondingly. Consequently we can evaluate the effective charge of the β atom using the following relation:

$$z_\beta = \tau_i(\alpha) (Z_\beta - \sum_k n_k(\beta)) + \tau_i(\beta) (Z_\beta - \sum_k n_k(\beta) \sigma_k)$$

The first paranthesis represents the point-like charge of β atom which acts on the electron centered on α nucleus, the second paranthesis is the charge which acts on the delocalized electron. $\tau_i(\beta)$ and $\tau_i(\alpha)$ represent the probability of finding the i th electron at the α and β atoms. The two probabilities were obtained by means of Mulliken's population analysis:

$$\tau_i(\alpha) = \frac{\sum_k N(k, i, \alpha)}{\sum_k N(k)}$$

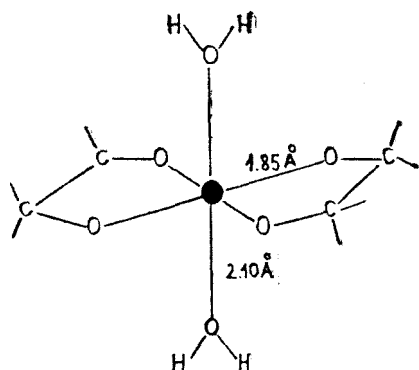


Fig. 1. The model of the investigated compound

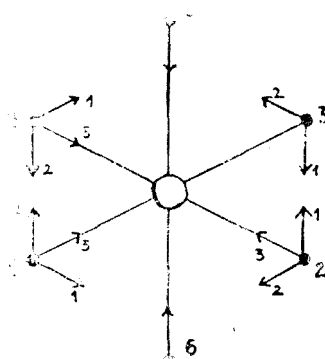
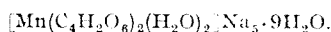


Fig. 2. Representation of the σ and π orbitals on the ligand atoms.

where $\sum_k N(k, i, \alpha)$ represents the "sub total gross population" on atom α , $N(k)$ is the number of electrons on the k type molecular orbitals. All calculations were iterated as long as self-consistency in charge were closely approached.

The off-diagonal matrix elements were evaluated using the Wolfsberg-Helmholz approximation:

$$h_{ij} = F \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2} G_{ij}$$

The multiplicative factors used are $F_\sigma = 1.617$ and $F_\pi = 2.10$, where those proposed by Bash, Viste and Gray [18].

Application. We used the above method for interpretation of the spectral properties of sodium diaquo-bis (tartrato) manganate (III) nonahydrate $[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Na}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ reported in a preceding paper [18]. Figure 1 represents the model of this compound. Figure 2 shows the representation of the σ and π orbitals on ligand atoms. In Table 1 are given the metal and ligand wavefunctions in the D_{4h} symmetry group. In our calculations we have neglected the 4s and 4p orbitals. Using the variational principle we obtain the orbital energies ε solving the secular determinantal equation.

$$|h_{ij} - \varepsilon G_{ij}| = 0$$

where h_{ij} are the Hamiltonian matrix elements between the i th and j th atomic orbitals, G_{ij} is the group overlap integral,

$$G(\chi_i, \Phi_j) = \langle \chi_j | \Phi_i \rangle = KS(\chi_i, \chi_j)$$

$S(\chi_i, \chi_j)$ is the biatomic overlap integral, K is a numerical factor. The overlap integrals were obtained by the following radial functions [19]:

$$\begin{aligned} R_{3d}(\text{Mn}^{2+}) &= 0.515\chi_{3d}(5.15) + 0.693\chi_{3d}(1.70) \\ R_{2p}(0) &= \chi_{2p}(2.2266) \\ R_{2s}(0) &= \chi_{2s}(2.2458) \end{aligned}$$

Orbital Scheme in D_{4h} Symmetry Group

Representation	Metal orbitals	Ligand orbitals	
		σ	π
A_{1g}	$3d_{z^2}, 4s$	$-\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 + \sigma_6)$	
A_{2g}			$\frac{1}{2}(\pi_{11} - \pi_{22} + \pi_{32} - \pi_{41})$
A_{2u}	$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2}(\pi_{12} + \pi_{21} - \pi_{31} - \pi_{42})$
B_{1g}	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	
B_{2g}	$3d_{xy}$		$\frac{1}{2}(\pi_{11} + \pi_{22} + \pi_{32} + \pi_{41})$
B_{2u}			$\frac{1}{2}(\pi_{11} - \pi_{21} - \pi_{32} + \pi_{41})$
E_g	$3d_{xz}$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{12} + \pi_{31})$
	$3d_{yz}$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{21} + \pi_{42})$
E_u	$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{11} - \pi_{32})$
	$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{22} - \pi_{41})$

The numbers in brackets stand for the exponent (ζ) in the Slater type radial functions

$$\chi_{nl} = N r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

As a consequence of charge transfer from the ligand to the central ion, the effective charge of the transition ion is less than the formal charge. Based on this consideration we used the radial function of Mn(I) instead of that for Mn(III).

For the coordinated water oxygen we used a tetrahedral hybrid orbital. The hybrid orbitals of ionised hydroxy groups were obtained by requirement that the sum of the overlap integrals $\sum_x S_{0x}$ be a maximum, where S_{0x} represents the overlap

integral between the hybrid oxygen orbital and orbital on the neighbouring metal and carbon orbitals. The four oxygen orbitals obtained in this way are:

$$\psi_1 = 0,4750(2s) + 0,880(2p_z)$$

$$\psi_2 = 0,4750(2s) + 0,2563(2p_x) + 8,8417(2p_y)$$

$$\psi_3 = (2p_x)$$

$$\psi_4 = 0,7408(2s) - 0,3999(2p_z) - 0,5398(2p_y)$$

The z axis is directed to the metal ion.

Figure 3 shows the energy distribution of molecular orbitals. We place the 4 metal and 28 ligand electrons (24 from the hydroxy groups and 4 from water molecules) on the bonding, nonbonding and antibonding molecular orbitals. The

ground state is then $[(1b_{1g})^2(1a_{1g})^2(1b_{2g})^2(1e_g)^4(2a_{1g})^2(a_{2g})^2(a_{2u})^2(2a_{2u})^2(b_{2u})^2(1e_u)^4(2e_u)^4](2e_g^*)^2(2b_{2g}^*)(3a_{1g}^*)$ which is identical with the ground term ${}^5B_{1g}$ obtained from ligand field considerations. The sequence of antibonding orbitals $2b_{1g}^*(d_{x^2-y^2}) > 2a_{1g}^*(d_{z^2}) > 2b_{2g}^*(d_{xy}) > 2e_g^*(d_{xz}, d_{yz})$ is identical with the sequence of d orbitals obtained by the ligand field approximation for the axially elongated compounds.

Table 2 gives the observed and calculated d-d transitions, considering that the electron repulsion contributions are the same for all the antibonding states. The agreement between the calculated and observed transitions is satisfactory, indicating the correct assignment of the visible spectrum. The nonbonding-anti-

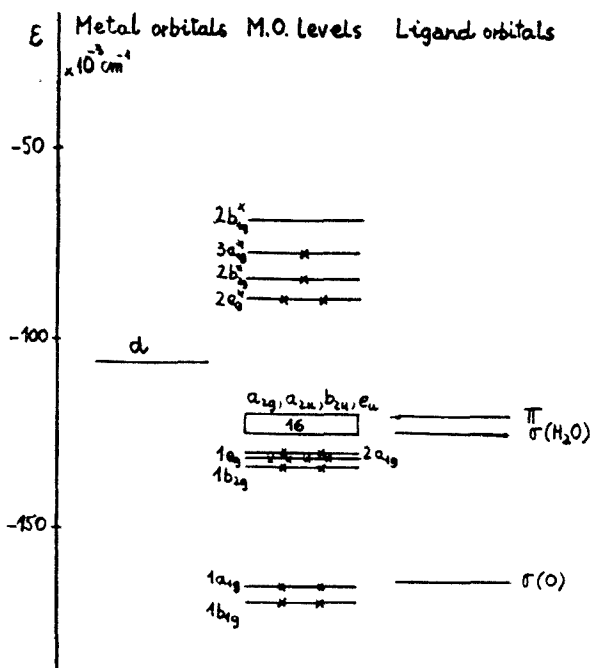


Fig. 3. The energy distribution of molecular orbitals.

Table 2

Observed and calculated d-d transitions for the
 $[Mn(C_4H_2O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 9Na_3H_2O$

Transition	Experimental cm^{-1}	Calculated trans. energy cm^{-1}
${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$	11,800	8,750
${}^3B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$	19,790	15,550
${}^4B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$	22,900	22,700

**Orbital Energy Levels and Eigenvectors of
[Mn(40⁻)(H₂O)₂]⁻**

Symmetry D_{4h}	Orbital energy 10^{-3} cm^{-1}	Eigenvector Coefficient		
		c_1	c_2	c_3
$1a_{1g}$	-165.9	0.195	0.935	0.025
$2a_{1g}$	-130.2	0.340	-0.209	0.851
$3a_{1g}$	-77.1	0.992	-0.376	-0.594
$1b_{2g}$	-133.7	0.533	0.753	
$2b_{2g}$	-84.0	0.867	-0.685	
$1e_g$	-131.2	0.522	0.776	
$2e_g$	-89.1	0.868	-0.650	
$1b_{1g}$	-169.5	0.268	0.862	
$2b_{1g}$	-68.4	1.059	-0.670	

bonding charge transfer transition takes place approximately at $30,000 \text{ cm}^{-1}$. This is an acceptable value for trivalent manganese. The final charge distribution in the investigated compound is $\text{Mn}^{+1.396} (40)^{-2.585} (2\text{H}_2\text{O})^{+0.189}$. Studying the electron repulsion parameters in the transition metal compounds (nephelauxetic effect), Jørgensen concluded [20] that the effective central atom charge always is a fraction below the oxidation state, but usually above +1 and frequently above +1.5. The obtained central ion charge +1.4 is in accordance with these predictions.

The results of our considerations are the following:

In the semiempirical molecular orbital calculations it is necessary to include into the Coulomb integrals the electrostatic effect of neighbouring ions and the electron penetration effect. Neglecting these terms, the central atom charge are found to be very low, in the range 0-1. Take into account the interatomic Coulomb term in some cases the Madelung energies are very large and we do not obtain convergences in the iteration procedure. It is necessary to take into account the penetration of the atomic orbitals into the imperfectly shielded nuclear fields of the neighbouring atoms, i.e. to evaluate the Madelung energies using some effective charge.

The covalent bond formation also might modify the diagonal matrix elements due to the nephelauxetic effect. The electron cloud expansion reduces the electron repulsions. We intend to take into account this effect in the evaluation of the diagonal matrix elements in the future.

Acknowledgement. I wish to thank Prof. Dr. I. Cădariu for helpful discussion of the problem.

(Received November 10, 1969)

REFERENCES

1. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20** 837 (1952).
2. H. Basch, A. Viste and H. B. Gray, *J. Chem. Phys.*, **44** 10 (1966).
3. W. A. Yeranos, *J. Chem. Phys.*, **44** 2207 (1966).
4. L. Ch. Cusachs and B. B. Cusachs, *J. Chem. Phys.*, **45** 1060 (1967).
5. R. F. Fenske, K. G. Caulton, D. D. Radtke and C. C. Sweeney, *Inorg. Chem.*, **5** 951 (1966).
6. R. F. Fenske and D. D. Radtke, *Inorg. Chem.*, **7** 479 (1968).

7. D. D. Radtke and R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 2292 (1967).
8. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1** 111 (1962).
9. S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc., A*, 420 (1966).
10. G. Blyholder and C. A. Coulson, *Theoret. Chim. Acta*, **10** 316 (1968).
11. P. W. Smith, R. Stoessinger and A. G. Wedd, *Theoret. Chim. Acta*, **11** 81 (1968).
12. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, „Molecular Orbital Theory”, Benjamin Inc., New York, 1964.
13. Ch. K. Jørgensen, S. M. Horner, W. E. Hatfield and S. Y. Tyre, *Int. J. Quantum Chem.*, **1** 191 (1967).
14. A. T. Armstrong, B. Bertus and S. P. McGlynn, *Spectroscopy Letters*, **1** 43 (1968).
15. P. Ros and G. C. A. Schuit, *Theoret. Chim. Acta*, **4** 1 (1966).
16. F. A. Cotton and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **6** 369 (1967);
F. A. Cotton, C. B. Harris and J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6** 909 (1967).
17. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **25** 1833 (1955).
18. J. Máthé and I. Cădariu, *Rev. Roumaine de Chimie*, **12** 949 (1967).
19. J. W. Richardson, W. C. Nieuwoort, R. R. Powell and W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, **36** 1057 (1962).
20. Ch. K. Jørgensen, *Helv. Chim. Acta*, Fasc. extr. A, Werner, 1967.

CALCULE DE ORBITALE MOLECULARE SEMIEMPIRICE.
EVALUAREA EFECTULUI CAUZAT DE CENTRE ATOMICE VECINE

(Rezumat)

În lucrarea de față se propune o nouă metodă pentru evaluarea integralelor coulombiene în calcule de orbitale moleculare semiempirice, luând în considerare efectul atomilor vecini. Acest efect este foarte complex, ce natură electrostatică și de covalență, de delocalizare. Asupra electronilor din atom acționează atomii vecini prin forțe coulombiene (potențialul Madlung). Datorită covalenței însă sarcina lor este diferită de sarcina formală. Se propune o metodă pentru evaluarea sarcinii efective a atomilor vecini. Metoda a fost aplicată pentru combinația $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{II})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, folosind modelul $[\text{Mn}(\text{O}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. ОЦЕНКА
ЭФФЕКТА, ВЫЗЫВАЕМОГО СОСЕДНИМИ АТОМНЫМИ ЦЕНТРАМИ

(Резюме)

В работе предлагается новый метод для оценки кулоновских интегралов при вычислениях полуэмпирических молекулярных орбиталей, принимая во внимание эффект соседних атомов. Этот эффект очень сложный, имеет электростатическую, ковалентную и делокализационную природу. На электроны атома действуют соседние атомы кулоновскими силами (потенциал Мэдлуна). Однако благодаря ковалентности их заряд различен от формального. Предлагается метод для оценки эффективного заряда соседних атомов. Метод был применен для соединения $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{II})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, используя модель $[\text{Mn}(\text{O}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

O NOUĂ METODĂ CINETICĂ DE DETERMINARE A ACIDULUI URIC

de

E. CORDOȘ și E. CÎRLIG

Acidul uric se formează în organismul uman ca urmare a oxidării bazelor purinice care la rândul lor pot apărea prin catabolismul acizilor nucleici, precum și ca produs al metabolismului proteic. Conținutul crescut de acid în serul sanguin indică stări patologice legate de o dezagregare celulară internă ca leucemie, leucocitoză, pneumonie. O scădere accentuată a concentrației în acidul uric poate indica o depunere a acestuia la nivelul articulațiilor (gută).

Există relativ puține metode de determinare a acidului uric majoritatea lor bazându-se fie pe reacția de formare a albastrului de wolfram în urma reducerii cu acid uric a acidului fosfowolframic [1—3], fie pe reacția de oxidare enzimatică a acidului uric la alantoină [4—6].

Reacțiile care stau la baza metodelor mai sus amintite sînt reacții lente, durata unei analize fiind de circa o jumătate de oră sau chiar mai mult pentru unele metode enzimaticice [7,8]. Cinetica acestor reacții nu este studiată.

În prezenta lucrare este elaborată o metodă cinetică de determinare a acidului bazată pe formarea albastrului de wolfram și totodată este examinată influența diferiților factori asupra vitezei de reacție în scopul stabilirii parametrilor optimi de lucru.

Aparatură și reactivi

Reacția s-a desfășurat într-o cuvă cilindrică cu diametrul de 1,5 cm și capacitate de 9 ml. Agitarea reactivilor s-a asigurat cu ajutorul unui agitator magnetic, menținându-se o turație constantă pe tot cursul determinărilor. Turația cea mai potrivită a fost stabilită prin încercări, condiția principală fiind ca ea să nu fie prea mică, pentru a permite o bună amestecare, dar nici prea mare, ca să formeze vortexuri care să deranjeze determinarea. O valoare convenabilă este aceea de 200 rpm. Cuvă a fost introdusă într-un bloc de termostatare și menținută la 25°. Reacția a fost urmărită spectrofotometric la 625 nm, drept sursă de lumină utilizându-se o lampă de tungsten și un monocromator Zeiss-Jena. Intensitatea luminii transmise s-a măsurat cu o fotocelulă tip MVS cu fotocatod de Cs—Sb, fotocurentul generat fiind înregistrat de către un înregistrator Zeiss-Jena tip G1B1.

Au fost utilizați trei reactivi; soluție standard de acid uric, acid fosfowolframic și soluție tampon de borax.

Soluție standard de acid uric 100 ppm. Se dizolvă 0,1 g acid uric în apă distilată. Suspensia formată se limpește prin adăugarea citorva picături de carbonat de sodiu 0,1 N și se aduce la cota în balon de 1000 ml

Acid fosfowolframic (AFW). Se fierb sub reflux, timp de două ore 20 g wolframat de sodiu și 15 ml acid fosforic ($d = 1,75$), dizolvate în circa 150 ml apă. După răcire se completează cu apă la 200 ml.

Soluție tampon de borax cu pH-ul cuprins între 9,60 și 10,00 se obține prin amestecarea în diferite proporții a unei soluții 0,2 M de borax cu o soluție NaOH 0,1 M.

Partea experimentală

Ordinea adăugării reactivilor nu are prea mare importanță din punct de vedere al desfășurării reacției propriu-zise. Acidul fosfowolframic absoarbe însă și la lungimea de undă la care se fac determinările, așa că, pentru a nu obține un salt în momentul adăugării acestui reactiv și pentru a stabili în bune condiții punctul corespunzător valorii zero a absorbanței, se adaugă reactivii în ordinea: acid fosfowolframic, soluție tampon și acid uric.

Influența concentrațiilor acidului fosfowolframic este ilustrată în fig. 1. Pe ordonată a fost trecută valoarea pantei fotocurentului în $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Întrucît este vorba de măsurători de absorbante în domeniul de la 0 la 0,1, mărimea fotocurentului se poate considera ca fiind direct proporțională cu viteza de reacție. Fiind vorba de măsurători relative, pentru care s-au păstrat condiții identice pe tot parcursul determinărilor, s-a considerat că se poate utiliza în determinări direct variația fotocurentului.

După cum se poate observa din figură, viteza de reacție crește o dată cu concentrația în AFW pînă în jurul valorii de $2 \cdot 10^{-3}$ g P/ml. Mărind concentrația în AFW viteza începe apoi să scadă ușor din cauza scăderii pH-ului soluției la concentrații mai mari de AFW, căci după cum se va vedea mai jos reacția este sensibilă la schimbările de pH.

Dependența vitezei de reacție de pH face ca să fie necesară utilizarea soluțiilor tampon. Reacția nu începe decît la pH-uri mai mari decît 9,5 și după cum se vede din fig. 2, viteza ei crește repede cu pH-ul.

La valori ale pH-ului mai mari decît 10,00 nu se poate lucra întrucît apare o opalescență datorită probabil descompunerii acidului fosfowolframic la meta-

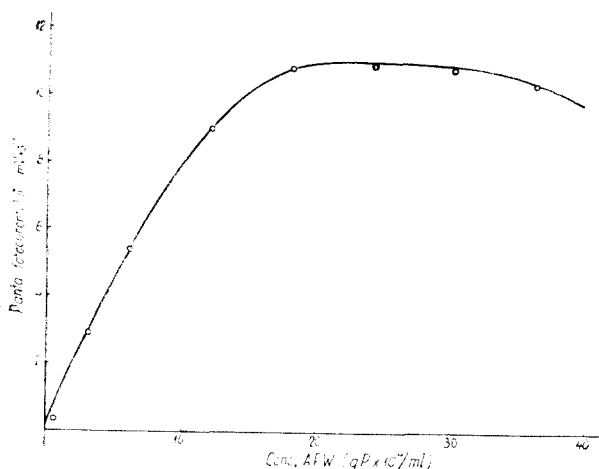


Fig. 1. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația acidului fosfowolframic.

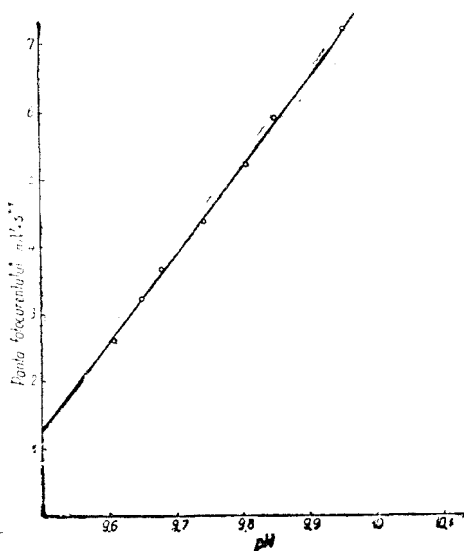


Fig. 2. Dependența de pH a vitezei de reacție a acidului uric cu acidul fosfowolframic.

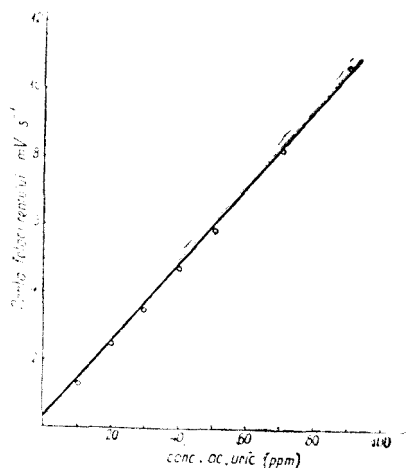


Fig. 3. Curba etalon pentru determinarea cinetică a acidului uric.

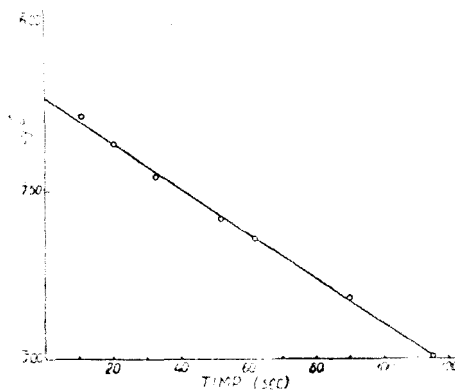


Fig. 4.

wolfram de sodiu. S-a ales ca valoare de lucru pH-ul 9,85, care se poate obține comod cu ajutorul unei soluții tampon formată dintr-un volum soluție borax 0,2 M și două volume de NaOH 0,1 M. La această valoare a pH-ului viteza este suficient de mare, deci metoda câștigă în sensibilitate și totodată se evită apariția opalescenței care ar denatura rezultatul determinărilor.

Au mai fost încercate și soluții tampon conținând carbonat de sodiu sau numai soluții de hidroxid de sodiu, însă rezultatele obținute nu au fost reproductibile. Menționăm că toate pH-urile au fost măsurate în prezența a 0,1 ml AFW adăugat la soluțiile tampon. Determinarea se desfășoară în modul următor: în cuvă se introduce 0,1 ml AFW și 7 ml soluție tampon borax-hidroxid de sodiu. Se conectează agitatorul magnetic și se pornește banda de hîrtie a înregistratorului. Se introduce apoi prin injectare sau prin pipetare rapidă 1 ml soluție de acid uric și se înregistrează fotocurentul timp de 10 secunde cu o viteză de rulare a hîrtiei de 120 mm/minut. Se obține o curbă cinetică a cărei înclinație se determină grafic.

Viteza de formare a albastrului de wolfram, exprimată prin panta fotocurentului este direct proporțională cu concentrația acidului uric pînă la 100 ppm (fig. 3). Peste această concentrație panta fotocurentului nu mai este direct proporțională cu concentrația acidului uric, măsurătorile fiind făcute în transmitanță și nu în absorbantă.

Reacția este de ordinul întâi în raportul cu acidul uric, logaritmul concentrației variind linear cu timpul (fig. 4). Constanta de viteză, pentru condițiile specificate mai sus, adică pH = 10,2 și 25°, are valoarea $6,7 \cdot 10^{-3}$.

Reproductibilitatea metodei este satisfăcătoare, eroarea medie pătratică fiind cuprinsă între 1,4 și 3,0%. Ecuația dreptei de etalonare calculată prin metoda celor mai mici pătrate este: $Y = 0,32 + 0,106 c$, unde c este concentrația acidului uric exprimată în ppm.

Metoda a fost verificată pe trei seruri deproteizate cu acid tricloracetic 9% cu conținutul diferit de acid uric.

Tabel 1

Acid uric în ser mg/100 ml		Eroarea %
Luat	Găsit	
2,1	2,0	-4,8
2,9	2,9	—
4,3	4,5	+4,6

Determinările trecute la rubrica „luat” au fost efectuate după metoda spectrofotometrică indicată de C a r a w a y [5] și au servit drept termen de comparație. După cum se poate vedea rezultatele obținute prin metoda cinetică sînt în bună concordanță cu acelea obținute prin metoda clasică, avînd în schimb avantajul rapidității. O determinare prin metoda cinetică durează circa 1 minut.

(Intrat în redacție la 28 noiembrie 1969)

BIBLIOGRAFIE

1. O. Folin, J. Biol. Chem., **86**, 179 (1930).
2. E. Praetorius, Scand. J. Clin. Lab. Invest., **1**, 222 (1949).
3. J. Savel, Ann. Biol. Clin., **18**, 61 (1960).
4. R. J. Gobel și H. Kim, Amer. J. Clin. Path., **25**, 152 (1952).
5. W. T. Caraway, Amer. J. Clin. Path., **28**, 840 (1955).
6. H. Ott și R. Zender, Schweiz. Med. Wschr., **94**, 28 (1964).
7. M. J. Buchanan, J. C. Isdale și B. S. Rose, Ann. Rheum. Dis., **34**, 285 (1965).
8. J. O. Alwaker, Scand. J. Clin. Lab. Invest., **17**, 9. (1965).

НОВЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Описан новый кинетический метод определения мочевой кислоты, основанный на измерении скорости образования вольфрамовой сини, полученной в результате восстановления фосфовольфрамовой кислоты мочевой кислотой.

Реакция прослежена спектрофотометрически при 650 нм. Оптимальные рабочие условия следующие: рН = 9,85, концентрация фосфовольфрамовой кислоты соответствует $2 \cdot 10^{-3}$ г Р/мл и температура 25°C. Скорость образования вольфрамовой сини прямо пропорциональна с концентрацией мочевой кислоты в области 10—100 миллионных долей. Метод был проверен с хорошими результатами на депротенизированных сыворотках.

A NEW KINETIC METHOD FOR DETERMINING THE URIC ACID

(Summary)

A new kinetic method for determining the uric acid is described. It is based on measurement of the formation rate of tungsten blue, formed by reduction of tungstophosphoric acid with uric acid.

The reaction is followed spectrophotometrically at 650 nm. The optimal working conditions are: pH 9,85, the concentration of tungstophosphoric acid corresponding to $2 \cdot 10^{-3}$ gP/ml and 25°C temperature. The formation rate of tungstophosphoric acid is directly proportional to the uric acid concentration in the range of 10—100 ppm. The method was tested, with good results, on deproteinized serums.

ASUPRA DETERMINĂRII VITEZEI DE REACȚIE PRIN METODA INTEGRĂRII (I)

Cazurile $c = at^n$ și reacții de ordinul întâi

de

E. CORDOȘ

În automatizarea metodelor cinetice de analiză un rol important îl joacă determinarea automată a vitezei de reacție. Dacă mersul reacției în cauză este urmărit instrumental atunci măsurarea vitezei de reacție se reduce la determinarea pantei curentului dat de traductorul respectiv. Într-o lucrare anterioară [1] s-a expus principiul determinării pantei curentului de traductor prin metoda integrării, schema unui aparat care efectuează această măsurătoare, precum și rezultatele obținute cu câteva sisteme chimice. Determinările au fost efectuate pe o porțiune a curbei cinetice care poate fi considerată o linie dreaptă. În prezenta lucrare sînt expuse considerentele teoretice cu privire la determinarea tangentei prin metoda integrării pentru cazurile cînd intervalul pe care se face integrarea este mai mare și porțiunea curbei cinetice luată în lucru nu se mai poate asimila cu o linie dreaptă. Calculele s-au efectuat asupra unor curbe descrise de ecuațiile: $c = at$, $c = at^n$ și $c = c_0e^{-kt}$.

Principiul determinării vitezei de reacție prin metoda integrării. Metodele cinetice de analiză se bazează pe măsurarea vitezei de reacție și deducerea concentrației pe baza relației ce există între aceasta și viteză. Întrucît concentrația nu se măsoară direct, ci prin intermediul unui traductor, s-au luat în considerare numai cazurile în care între curentul emis de acest traductor și concentrația componentului măsurat există o relație strict liniară. Din acest motiv, deși integrarea se face asupra curentului de traductor, drept variabilă dependentă s-a luat concentrația c . De asemenea, ecuațiile au fost explicitate în forma $c = f(t)$, unde t este timpul scurs de la inițierea reacției.

Metoda de determinare a pantei prin integrare se bazează pe următorul principiu, ilustrat în fig. 1 pentru cazul $c = at$.

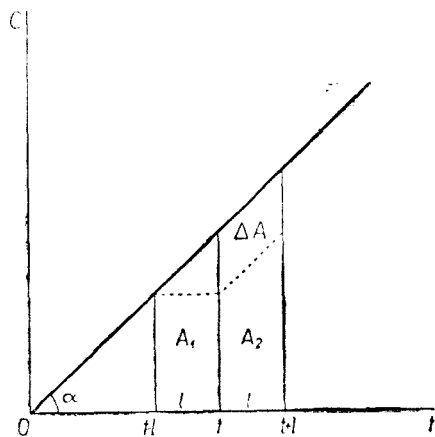


Fig. 1. Principiul determinării pantei semnalului de traductor pentru cazul $c=at$.

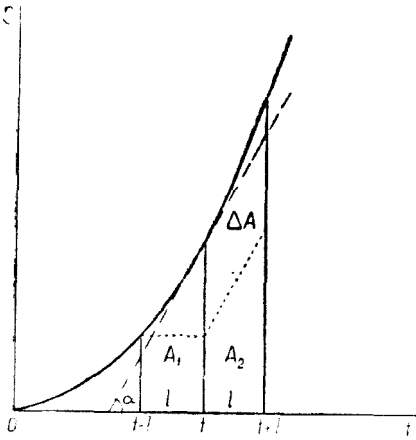


Fig. 2. Metoda prin integrare pentru cazul $c = at^n$.

Semnalul de la traductor, proporțional cu concentrația, se integrează pe două intervale de timp l , iar între ariile obținute, A_1 și A_2 se face diferența. Această diferență ΔA , este legată de înclinația dreptei a sau $\text{tg } \alpha$, prin relația :

$$\Delta A = \text{tg } \alpha l^2 \quad (1)$$

Diferența nu depinde de valoarea absolută a concentrației, întrucât mărimea primei arii obținute prin integrare este luată ca referință pentru întreaga măsurătoare. De aceea la nici una din curbele discutate nu s-a luat în considerare ordonata la origine.

După cum se poate vedea, în cazul liniei drepte diferența ΔA nu depinde de timp, cu alte cuvinte, indiferent de porțiunea în care se face măsurătoarea valoarea obținută va fi

aceeași. În cele ce urmează se pune problema păstrării valabilității rezultatelor obținute pentru cazul când intervalul de integrare, l , este destul de mare ca porțiunea curbei cinetice luată în lucru să nu se poată considera o linie dreaptă.

Cazul $c = at^n$. Să presupunem că integrarea se face pe două intervale de timp, de la $t-l$ la t și de la t la $t+l$ (fig. 2).

Diferența ΔA dintre cele două arii obținute prin integrare este dată de expresia :

$$\Delta A = \int_t^{t+l} at^n dt - \int_{t-l}^t at^n dt \quad (2)$$

Integrând și introducând limitele se obține :

$$\Delta A = \frac{a}{n+1} [(t+l)^{n+1} - 2t^{n+1} + (t-l)^{n+1}] \quad (3)$$

Ridicând la putere expresiile din paranteze și reducând termenii asemănători se ajunge la :

$$\Delta A = \frac{2a}{n+1} \left[\frac{(n+1)n}{2!} t^{n-1} l^2 + \frac{(n+1)n(n-1)(n-2)}{4!} t^{n-3} l^4 + \dots \right] \quad (4)$$

Având în vedere că tangenta la curbă în punctul t este dată de expresia :

$$\text{tg } \alpha = ant^{n-1}, \quad (5)$$

se poate scrie relația 4 în forma :

$$\Delta A = \text{tg } \alpha l^2 \left[1 + \frac{2(n-1)(n-2)}{4!} \left(\frac{l}{t}\right)^2 + \frac{2(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{6!} \left(\frac{l}{t}\right)^4 + \dots \right] \quad (6)$$

Din relația (6) se poate vedea că diferența dintre cele două arii este proporțională cu tangenta la curbă în punctul corespunzător mijlocului perioadei de integrare. Pentru $n = 1$ și $n = 2$ relația 6 devine :

$$\Delta A = \text{tg } \alpha l^2,$$

adică tocmai relația 1. Pentru aceste două tipuri de curbe coeficientul de proporționalitate este același și nu depinde de t . Aparatul electronic [2] care efectuează determinarea vitezei de reacție prin metoda integrărilor va avea tensiunea de ieșire întotdeauna direct proporțională cu panta curbei cinetice, indiferent de porțiunea în care se face măsurătoarea. Dacă $n > 2$ atunci coeficientul de proporționalitate între ΔA și $\text{tg } \alpha$ devine dependent de t . Indicațiile aparatului de măsurare a vitezei de reacție sînt utile din punct de vedere analitic dacă măsurătorile se fac la același timp t , însă în cazul efectuării unei serii de determinări consecutive pe o aceeași curbă, pentru studii cinetice de exemplu, trebuie avută în vedere variația coeficientului de proporționalitate cu valoarea lui t .

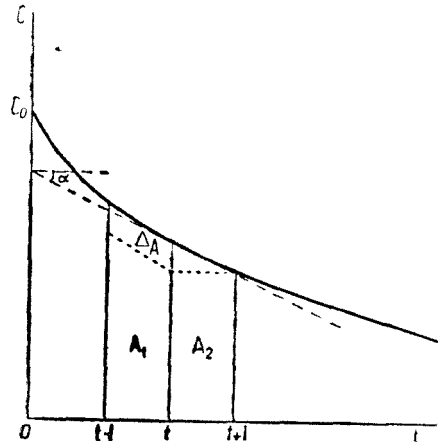


Fig. 3. Metoda prin integrare în cazul reacțiilor de ordinul întâi.

Reacții de ordinul întâi. Deși ecuația $c = at^n$ nu reprezintă o ecuație cinetică tipică, ea a fost abordată întrucît are drept caz particular linia dreaptă. Modul de calcul este însă asemănător și pentru ecuațiile cinetice tipice. În cazul reacțiilor de ordinul întâi reprezentate de ecuația:

$$c = c_0 e^{-kt} \tag{7}$$

unde c_0 este concentrația inițială, iar

c este concentrația la timpul t , (fig. 3) diferența dintre cele două arii va fi dată de relația:

$$\Delta A = \int_t^{t+1} c_0 e^{-kt} dt - \int_{t-1}^t c_0 e^{-kt} dt \tag{8}$$

Integrînd și aplicînd limitele se obține:

$$\Delta A = -\frac{c_0}{k} [e^{-k(t+1)} - 2e^{-kt} + e^{-k(t-1)}], \tag{9}$$

sau scoțînd ca factor comun e^{-kt} :

$$\Delta A = -\frac{c_0 e^{-kt}}{k} (e^{-k} + e^{k} - 2) \tag{10}$$

Întrucît $\text{tg } \alpha = -c_0 k e^{-kt}$, relația 10 devine:

$$\Delta A = \text{tg } \alpha \frac{(e^{-k} + e^k - 2)}{k^2} \tag{11}$$

Paranteza de la numărătorul fracției se poate exprima și într-o altă formă, astfel că:

$$\Delta A = \text{tg } \alpha \frac{(e^{kl} - 1)^2}{k^2 \cdot kl} \tag{12}$$

După cum o arată ecuațiile 11 sau 12 la reacțiile de ordinul întâi diferența dintre cele două arii, respectiv rezultatul ce îl va da aparatul de măsură, este direct proporțional cu tangenta la curbă în mijlocul intervalului de integrare. Întrucât coeficientul de proporționalitate nu depinde de valoarea lui l , urmează că și în cazul unor măsurători consecutive rezultatele se pot utiliza direct, fără a fi necesară o prelucrare suplimentară.

Pornind de la expresia (10) și dezvoltând în serie e^{kl} și e^{-kl} se obține relația (13):

$$\Delta A = \frac{2 \operatorname{tg} \alpha}{k^2} \left[\frac{(kl)^2}{2!} + \frac{(kl)^4}{4!} + \frac{(kl)^6}{6!} + \dots + \frac{(kl)^n}{n!} \right] \quad (13)$$

De aici se pot deduce condițiile în care rezultatele sînt similare cu acelea obținute pentru linia dreaptă. Dacă se pot neglija termenii seriei, cu excepția primului, atunci ecuația (13) devine identică cu ecuația 1. Acest deziderat se realizează dacă $kl \leq 0,347$, caz în care termenii neglijați contribuie cu mai puțin de 1% la valoarea lui ΔA . Fiindcă $k = \ln 2/t_{1/2}$, unde $t_{1/2}$ este timpul de înjumătățire, condiția ca ΔA să aibă aceeași valoare ca în cazul liniei drepte, cu o eroare mai mică decît 1% este:

$$l \leq \frac{0,347}{k} \quad (14)$$

sau

$$l \leq \frac{0,347}{\ln 2} t_{1/2} \quad (15)$$

adică

$$l \leq 0,500 t_{1/2} \quad (16)$$

Inegalitatea (16) se poate interpreta în sensul că la valori ale perioadei de măsură ($2l$) mai mici decît timpul de înjumătățire, determinarea tangentei prin metoda integrărilor va da aceleași rezultate ca pentru o linie dreaptă. Din acest punct de vedere, pe o porțiune egală cu cel mult $2l$, curba cinetică se poate asimila cu o dreaptă, cu o eroare mai mică decît 1%. Cum în mod practic, perioada de integrare l este mult mai mică decît jumătatea timpului de înjumătățire, se poate afirma că în cazul reacțiilor de ordinul întâi, eroarea cauzată de neliniaritatea curbei cinetice asupra rezultatului măsurătorilor este neglijabilă.

În concluzie, un aparat care măsoară viteza de reacție, bazat pe metoda integrării, va da un rezultat direct proporțional cu panta semnalului de intrare, considerată în punctul ce reprezintă mijlocul intervalului de măsură. Întrucât în determinările analitice, porțiunea pe care se efectuează măsurătoarea se găsește întotdeauna la aceeași distanță de origine, indicațiile aparatului sînt valabile pentru toate tipurile de curbe discutate. Dacă măsurătorile sînt efectuate succesiv pe aceeași curbă, rezultatele fiind destinate calculării unor parametri cinetici, atunci pentru curbe de tipul $c = at^n$ unde $n > 2$ trebuie luată în considerare dependența de timp a coeficientului de proporționalitate dintre indicațiile aparatului și panta semnalului de intrare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Cordoș, S. R. Crouch și N. V. Malmstadt, *Analyt. Chem.*, **40**, 1812 (1968).
2. E. Cordoș, *Contribuții la automatizarea metodelor cinetice de analiză*, Teză de doctorat, Cluj, 1969.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ИНТЕГРИРОВАНИЯ (I)

Случаи $c = at^n$ и реакции первого порядка

(Резюме)

Метод определения скорости реакции путём интегрирования имеет некоторые особенности тогда, когда интервал, в котором производится интегрирование, большой и часть кинетической кривой, взятую в работу, нельзя ассимилировать с прямой линией. Доказывается, что для кривых, описанных уравнением $c = at^n$, коэффициент пропорциональности между значением касательной и результатом, полученным измерением, зависит от значения t лишь при значениях n больше чем 2. Для реакций первого порядка этот коэффициент не зависит от t и имеет даже значение, соответствующее прямой линии, если интервал измерения не превышает значения времени раздвоения.

DÉTERMINATION DE LA VITESSE DE RÉACTION PAR LA MÉTHODE D'INTÉGRATION (I)

Cas de $c = at^n$ et réactions du premier ordre

(Résumé)

La méthode de détermination de la vitesse de réaction par intégration offre certaines particularités lorsque l'intervalle sur lequel a lieu l'intégration est grand et que la portion de la courbe cinétique mise en oeuvre peut être assimilée à un segment de droite. On démontre que, pour les courbes décrites par l'équation $c = at^n$, le coefficient de proportionnalité entre la valeur de la tangente et le résultat obtenu par la mesure ne dépend de la valeur de t que pour les valeurs de n plus grandes que 2. Pour les réactions de premier ordre ce coefficient ne dépend pas de t et a même la valeur du cas de la ligne droite si l'intervalle de mesure ne dépasse pas la valeur du temps réduite de moitié.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU Ce^{4+} AVEC o-AMINOPHÉNOL

par

A. ŞUTEU, T. HODIŞAN et ADRIANA NAUMESCU

De nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage du Ce^{4+} par colorimétrie ou spectrophotométrie. La littérature fait mention d'une série de substances utilisées pour la détermination colorimétrique du Ce^{4+} , parmi lesquelles : persulfate [1, 2], 8-hydroxyquinoléine [3], acide sulfanylique [5], acide anthranilyque [4], benzydine [6], o-phénylènediamine [7], pyrocatechol 3,5-disulfonate de sodium (tyron) [8], formaldoxime [9], xylénol organe [10,11], acide picramique [12], bleu de méthylthymol [13], acide salicylhydroxamique [14], o-toluidine [15], strychnidine [16], bleu de méthylène [17] et acide aurinetricarbonique [18, 19] (aluminon).

Dans le présent travail on étudie la possibilité de déterminer colorimétriquement le Ce^{4+} en petites concentrations avec o-aminophénol (substance qui semble plus accessible) avec lequel il donne une coloration rouge-orange intense qui correspond probablement à un produit d'oxydation de l'o-aminophénol par Ce^{4+} . Le spectre d'absorption de la solution est représenté dans la figure 1.

La courbe d'absorption a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Beckman D. B. La coloration apparaît instantanément. Étant donné le rôle important du pH dans le processus d'oxydation de l'o-aminophénol, des expériences ont été faites pour préciser son influence sur l'absorption de la solution. Les résultats donnés dans la figure 2 montrent que le pH optimum est enregistré entre 1,2 et 2,2. Si le pH est supérieur à 3,0 la coloration devient instable, ce qui s'explique par le processus d'oxydation de l'o-aminophénol, dû à l'action de l'oxygène atmosphérique. Aux pH inférieurs à 2,0 la coloration obtenue est aussi stable mais l'intensité est beaucoup plus petite. L'influence du pH sur l'absorption est montrée dans la figure 2.

Le pH a été mesuré avec le pH-mètre MVII. Pour l'obtention d'un pH de 1,2 à 2,2 on a employé une solution 0,2 N d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium 0,2 M.

La loi de Lambert-Beer s'applique rigoureusement au cas d'une concentration de Ce^{4+} variant de 5 à 45 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, alors que, aux cas

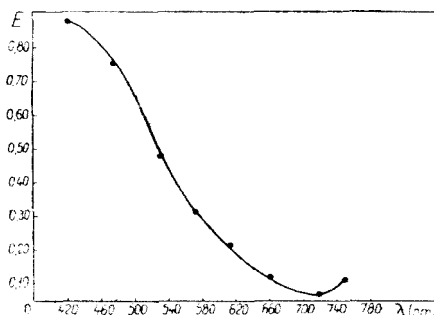


Fig. 1. Courbe d'absorption de l'o-aminophénol oxydé par Ce^{4+} . O-aminophénol 0,3% ; Ce^{4+} = 10,03 mg/l ; pH = 2,0 ; cuve = 1 cm.

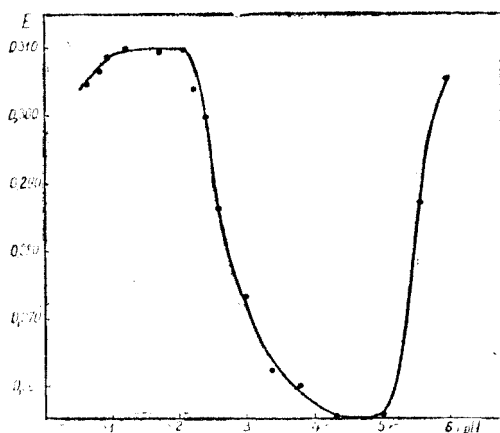


Fig. 2. Dépendance de l'absorption du pH de la solution. $Ce^{4+} = 10,03$ mg/l; o-aminophénol = 0,3%; $\lambda = 470$ nm; cuve = 1 cm.

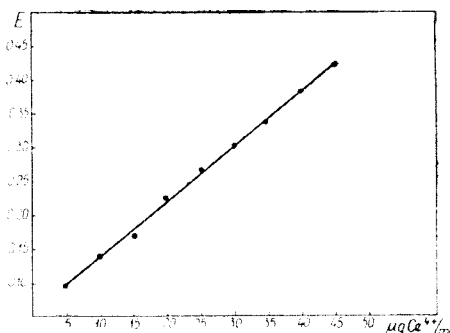


Fig. 3. Dépendance de l'absorption de la concentration du Ce^{4+} . O-aminophénol 0,3%; pH = 2,0; $\lambda = 470$ nm; cuve 1 cm.

d'une concentration moindre ou plus élevée, la loi ne s'applique pas. La courbe tracée est indiquée dans la figure 3. La valeur du coefficient molaire d'absorption calculée est égale à $\epsilon = 2500$ mole⁻¹ · cm².

Pour tenir compte de la dispersion des points on a calculé la droite la plus probable, par la méthode des moindres carrés à l'aide des formules connues. L'équation de la droite est donnée ci-dessus :

$$Y = 0,0571 + 0,008 x$$

calculée avec la formule générale :

$$Y = A_0 + A_1 X$$

où :

$$A_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - |\sum x|^2}$$

$$A_0 = \frac{n \sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - |\sum x|^2}$$

n = le nombre des points considérés ;

x = $\mu g Ce^{4+}/cm^3$;

y = la densité optique.

Partie expérimentale. Les solutions contenant de Ce^{4+} de 5 à 45 $\mu g/cm^3$ ont été introduites dans des ballons jaugés de 25 cm³, en y ajoutant pour chaque épreuve 10 cm³ de solution tampon (HCl + KCl, au pH = 2), et 5 cm³ d'o-aminophénol 0,3%. On agite et on complète avec de l'eau distillée, jusqu'à la marque. La densité optique de la couleur est déterminée à l'aide d'un photocolorimètre FEK-56 dans une cuve de 1 cm à $\lambda = 470$ nm. La coloration rouge-orange est stable durant quelques heures.

La plupart des oxydants interfèrent comme : Fe^{3+} (2,2 $\mu g/cm^3$), Cr^{6+} (0,6 $\mu g/cm^3$), V^{5+} (1 $\mu g/cm^3$), MnO_4^- , BrO_3^- , ClO_3^- , H_2O_2 etc.

L'interférence de Fe^{3+} peut être évitée par sa complexation avec le polyphosphate de sodium.

Étant donné que l'o-aminophénol en solution est aisément oxydable nous recommandons l'utilisation des solutions de ce réactif préparées quelques instants auparavant. Pour leur préparation on dissout l'o-aminophénol dans une quantité minimale de HCl et que l'on dilue ensuite avec de l'eau distillée.

Conclusions. La méthode permet le dosage photolorimétrique de microquantités de Ce^{4+} par l'apparition d'une coloration rouge-orange en présence de l'o-aminophénol. Les mesures de l'absorption molaire ont été effectuées à $\lambda = 470$ nm.

(Manuscrit reçu le 2 décembre 1969)

BIBLIOGRAPHIE

1. A. I. Medalia et B. J. Byrne, *Analyt. Chem.*, **23**, 453 (1951).
2. A. J. Freedman et D. N. Hume, *Analyt. Chem.* **22**, 932 (1950).
3. W. Westwood et A. Mayer, *Analyst*, **73**, 275 (1948).
4. E. Montignie, *Bull. Soc. chim. France*, **6**, 889 (1939).
5. L. H. Dierer, *Diss. Abstr. B.*, **27**, 3424 (1967), *Univ. Microfilms; Chem. Abstr.*, **67**, 87, 432 (1967).
6. J. F. Miller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **9**, 181 (1937).
7. R. G. Harry et E. A. Rudge, *J. Soc. Chem. Ind.*, **51**, 64 (1932); *J. Ind. Chem. Soc.*, **27**, 383 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 28167h (1951).
8. M. Papafil, M. Furnică et D. Furnică, *Anal. Sti. Univ. „Al. I. Cuza” Iași, Sect. I.*, **10**, 131 (1964).
9. R. Püschel, *Microchim. Acta.*, **1960**, 344.
10. Z. Marzenko, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **26**, 347 (1961).
11. K. Studler, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 1944 (1964).
12. L. S. Serdyuk et V. S. Smirnova, *Zhur. analit. Khim.*, **19**, 451 (1964).
13. Gr. Popa, I. Paralescu et D. Mircea, *Z. analyt. Chem.*, **184** 353 (1961).
14. L. S. Sardyuk et V. S. Smirnova, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 161 (1965).
15. S. N. Posler, N. R. Sengupta et J. N. Adhya, *Indian J. Chem.*, **3**, 135 (1965).
16. N. Iordanov et Cr. Daiev, *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, **12**, 149 (1959).
17. V. Voicu et I. Dema, *Studii și Cercetări Chim. Acad. RPR*, **7**, 423 (1959).
18. H. Goto et Y. Kakita, *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 1524 (1958); *Chem. Abstr.*, **53**, 7860e (1959).
19. S. P. Sangal, *Microchem. J.*, **8**, 169 (1964).
20. L. S. Serdyuk et G. P. Fedorova, *Ukrain Khim. Zhur.*, **25**, 644 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 11,815 i (1960).

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A Ce^{4+} CU O-AMINOFENOL

(Rezumat)

În lucrare se prezintă o nouă metodă colorimetrică de determinare a ceriului (IV) folosind o-aminofenolul, care formează cu ceriul (IV) o colorație roșie-portocalie. Legea Lambert-Beer este verificată pentru cantități de ceriu (IV) cuprinse între 5,0–45,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ce^{4+} О-АМИНОФЕНОЛОМ

(Резюме)

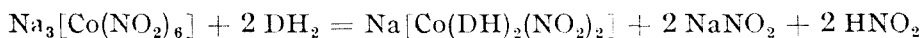
Авторы приводят новый колориметрический метод определения церия (IV), используя о-аминофенол, который образует с церием (IV) красно-оранжевую окраску. Закон Ламберт-Бера проверен для количества церия (IV) между 5,0 и 45,2 $\mu\text{г}/\text{см}^2$.

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XXX)

New bis-dimethylglyoximato-dinitro-cobalt(III)
derivatives and aquation kinetics of the $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ ion

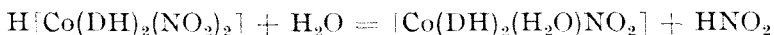
CSABA VÁRHELYI, IOAN ZSAKÓ and ZOLTÁN FINTA

The complex salt $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ is easily formed if an aqueous suspension of $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ or $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ is treated with a stoichiometric amount of AgNO_2 in the presence of sodium acetate [1]. It is more adequate to prepare it by Č u g a e v ' s method [2], in 60—70 p.c. ethanolic solution from $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ and dimethylglyoxime (DH_2). The sodium salt is formed accordingly to the equation:



The free $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ acid can be obtained from the aqueous solution of the $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ salt, by treating it with hydrochloric acid.

As already observed by Č u g a e v [2], in heated aqueous solutions of the complex acid an aquation reaction occurs, and the non-electrolytical aquo-nitro-derivative is formed:



A b l o v [1] observed the H_2O to be labilized by the trans-effect of the nitro-group. Thus, the water molecule can be easily substituted by different anions and by treating the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ or the $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ with HCl , HBr , HI or KCNS , $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{X}]$ type acids have been obtained with $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , NCS .

The synthesis of several simple salts of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid has been reported with Na , K , NH_4 and with several organic N-bases (e.g. the anilinium, — guanidium — and diisobutylammonium salt [3]). The complex acid forms easily $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ type binary complex salts, which are formed as well defined crystalline products. The synthesis of such complexes and the investigations of the electric conductivity of their solutions have been reported by A b l o v [4] and by R i p a n and coworkers [5].

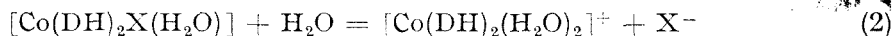
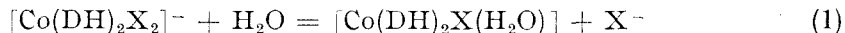
In the present paper a great number of double exchange reactions were carried out with diacido-tetramino-Co(III) and diacido-tetramino-Cr(III) type complex cations, viz. with $[\text{Me}^{\text{III}}\text{en}_2\text{X}_2]^+$ and $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{amine})_2]^+$. A number of 12 new compounds have been isolated. As our experiments showed, the complex acid

forms no well crystallized products with hexammin- and monoacido-pentamin type complex cations. The precipitation reactions with chlorhydrates of amines and of alcaloides are not so characteristic as in the case of the analogous thio-cyanato- and selenocyanato anions.

The $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid is coloured in yellow. Its absorption in the visible region is very weak [6] and cannot disturb the nitritometric determinations, by the aquation kinetic measurements.

The aquation kinetics of nitro-complexes has been studied only in the last few years. The nitro-complexes of the platinum, rhodium, iridium and especially those of cobalt(III) offer large possibilities for investigations of this kind. The aquation kinetics of $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2]$ type complexes has been studied by *Staples and Thompson* [7]. The majority of kinetic investigations were carried out with cobalt(III)-complexes. Thus aquation kinetics studies have been reported, involving $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ [8, 9], $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{NO}_2]^{2+}$ [10], 1,2- and 1,6- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ [11], $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{X}]^+$ type complexes with $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}$ [10, 12, 13], $[\text{CoAm}_4(\text{NO}_2)_2]^+$ type complexes containing propylenediamine, triethylenetetramine and 1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane [14], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ [23]. The substitution reactions of complexes can often lead to the modification of the geometric configuration. Thus, the substitution of a chloride ion by ammonia or pyridine in 1,6- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ leads to the formation of 1,2- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClAm}]^{2+}$. Though *Garbett* and coworkers [15] have shown the aquation of 1,2- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{X}]^+$ type complexes to occur with retention of configuration, the possibility of configuration modifications makes more difficult the interpretation of kinetic results. The possibility of configuration modifications is almost completely excluded in the case of α -dioxime containing cobalt(III)-complexes, since the presence of the two very short hydrogen bridges $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ stabilizes the trans geometric configuration of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{AmX}]$ and $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]^+$ type complexes. Thus, the bis- α -dioximato-nitro-cobalt (III)-complexes must be very suitable for kinetic studies. Only a few studies have been made in this field. *Birk* and coworkers [16] have investigated the kinetics of the basic hydrolysis of the $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Br}]^-$. Anation kinetics of $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ with Cl^- , Br^- , and NCS^- has been studied, too [17].

In aqueous solutions of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ type ions, the following aquation processes occur:



Kinetics of these ligand exchange reactions have been studied in our previous papers [18–22] for $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ and NCSe .

In the case of the halogeno-derivatives both reactions (1) and (2) occur, but by the other two complexes only reaction (1) could be observed.

In the present paper the aquation kinetics of the $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ ion has been studied. Kinetic runs have been carried out at 6 different temperatures, at the constant ionic strength $\mu = 1 \text{ m}$, in the presence of different amounts of perchloric acid. The variation of the concentration of the liberated NO_2^- ions has been followed colorimetrically. The graphical plot of $\log c_0/c$ vs. time showed a good linearity, i.e. practically takes place only reaction (1) and it is apparently a first order reaction. Thus, our experimental results allowed us to derive first order rate constants from the slope of the obtained straight lines.

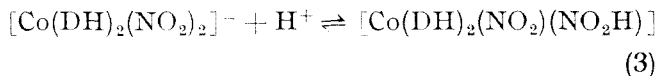
Several experimental curves are given in Fig. 1. One can see the great influence of the acidity upon the reaction rate. Mean values of the rate constants are given in Table 1.

Table 1

 Apparent first order rate constants for reaction (1) ($k_{app} \cdot 10^3, s^{-1}$)

$[HClO_4] \cdot 10^2$ mole/l	20°C	25°	30°C	35°C	40°C	45°C
0.5	—	—	1.53	2.10	2.87	4.26
1.0	—	—	2.73	3.73	5.21	7.25
2.0	1.81	3.35	5.00	6.81	9.39	12.9
3.0	—	—	—	9.57	13.3	18.3
4.0	—	—	—	12.2	17.0	23.4
5.0	4.38	6.73	10.2	14.4	20.5	28.2
10.0	6.53	10.3	16.1	—	—	—
15.0	7.67	12.6	20.0	—	—	—
20.0	8.53	14.0	23.2	—	—	—
25.0	8.85	15.2	25.2	—	—	—
30.0	9.34	16.1	26.8	—	—	—

The great influence of acidity upon the rate constants cannot be explained by presuming a partial reaction order with regard to hydrogen ions. This is obvious from the following data. At 30°C the tenfold increase of $[H^+]$ from 10^{-2} to 10^{-1} mole/l causes the increase of k_{app} of 5.9 times, while for a tenfold increase from $2 \cdot 10^{-2}$ to $2 \cdot 10^{-1}$ only an increase of 4.6 times can be observed (see Table 1). The absence of a constant partial reaction order and the fact, that at higher acidities the rate constant approaches a limit (at a given temperature), suggests the idea, that the observed phenomenon is due to a protolytic pre-equilibrium. An analogous protolytic equilibrium has been frequently presumed in order to explain the influence of acidity upon the aquation kinetics of nitrocomplexes [7, 10, 11, 13, 23]. In our case the following pre-equilibrium can be admitted:



The possibility of formation and stability of such protonated products is argued by the synthesis of the compound $cis-[Co(NH_3)_4(NO_2)(NO_2H)](NO_3)_2$ [24].

Our experimental results can be explained in terms of the pre-equilibrium (3). If only the protonated form of the complex participates in the aquation reaction, with increasing acidity equilibrium (3) is shifted towards the formation of the protonated form, and the apparent rate constant is enlarged. The mechanism of reaction (1) is then S_N1 CA or S_N2 CA. On the other hand it is possible, that also the

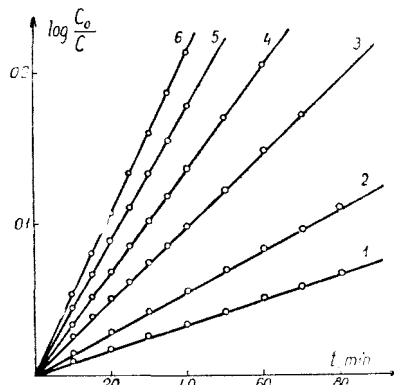


Fig. 1. Determination of apparent first order rate constants at 40°C; $[HClO_4]$: 1 - 0.005; 2 - 0.01; 3 - 0.02; 4 - 0.03; 5 - 0.04; 6 - 0.05 mole/l

non-protonated form participates in an aquation process. In this case the rate constant for the aquation reaction of this non protonated form must be much less, than the rate constant for the aquation of the protonated form. The calculation of the equilibrium constant of reaction (3) and of the individual rate constants for the aquation of the protonated and non-protonated forms, will be given in our next paper.

Experimental part

Synthesis of $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$. 40 g of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ are solved in 300 ml of water and a solution of 23.2 g (0.2 moles) of dimethylglyoxime in 600 ml ethanol is added. The mixture is heated on water bath, until its volume is reduced to about 100 ml. The sodium salt $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ separates from the solution in form of big reddish-brown crystals. The product is filtered, washed with ice-cold water and dried on air. By further evaporation of the solution new amounts of the product can be obtained. Yield: 80–85 p.c.

$\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ is synthesized from 40 g of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ and 23.2 g of dimethylglyoxime as described above, but the solution is concentrated only until its volume is reduced to about 400 ml. It is filtered and after cooling the reddish-brown solution, about 30 ml of 50 p.c. sulphuric acid is added. The $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ acid precipitates in form of microcrystals coloured in yellow. The product is filtered, washed with ice-cooled water and dried on air. Yield: 70 p.c.

Analysis found Co 14.65, N 21.22, H₂O 4.25
calcd. Co 14.73, N 21.00, H₂O 4.50

New derivatives of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid with Co(III) — and Cr(III)-amines. 5 m-moles of a diacido-tetrammin type complex salt are dissolved in 50–100 ml water and a solution of 10 mmoles of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid in 5–7 ml dimethylformamide is added dropwise. The precipitated crystalline product is filtered after a standing of 1/2–2 hours, it is washed with a little ice-cooled water and dried on air. Synthesis and analysis data of 6 new derivatives of this type are given in Table 2.

Table 2

New cobalt(III)- and chromium (III)-amine derivatives of the $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid

No.	Formula*	Mol. weight calcd.	Yield (%)	Appearance	Analysis	
					Calcd.	Found
1	$1-6 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{A}$	631.0	30	sparkling, yellow-green rectangular plates	Co 18.68	18.73
2	$1-6 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2] \cdot \text{A}$	719.9	40	sparkling, yellow-green dendrytes	N 19.46	19.60
3	$1-2 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{A}$	676.2	35	yellow-brown, irregular prisms	Co 17.43 N 24.85	17.49 24.70
4	$1-6 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{A}$	652.1	30	yellow, thin plates	Co 18.07	18.23
5	$1-6 \cdot [\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{A}$	828.4	60	rhombohedral long, yellow-green prisms	Co 14.23 N 16.91	14.18 16.80
6	$1-6 \cdot [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{A}$	669.3	50	irregular, yellow plate aggregate	1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 23.35	23.20 25.07

* A = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] + [\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_4(\text{NO}_2)_2]$.

New $[\text{Co}(\alpha\text{-Dioxime})_2\text{Am}_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ type compounds. 5 m-moles of $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Am}_2]$ acetate are solved in 50–100 ml of 50 p.c. ethanol and a solution of 5 m-moles of $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ acid in 4–5 ml dimethylformamide is added drop by drop. The precipitated characteristic crystalline product is filtered after a standing of 1/2–1 hour, it is washed with ice-cooled water and dried on air. The needed $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Am}_2]$ acetate can be obtained by using the earlier described synthesis [25]. Synthesis and analysis data of 6 new derivatives of this type are given in Table 3.

Table 3

New complexes of the $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Am}_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ type

No.	Formula*	Mol. weight calcd.	Yield (%)	Appearance	Analysis	
					Calcd.	Found
7	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{aniline})_2]_2 \cdot \text{A}$	908.6	60	yellow-brown dendrytes	Co 12.97 N 18.50	12.86 18.40
8	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{p-ethylaniline})_2]_2 \cdot \text{A}$	964.7	65	brown, long prisms	N 17.42	17.50
9	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{m-xylidine})_2]_2 \cdot \text{A}$	964.7	60	brown prisms	Co 12.22 N 17.42	12.29 17.35
10	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{o-toluidine})_2]_2 \cdot \text{A}$	936.7	40	yellow-brown short dendrytes	Co 12.59	12.64
11	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{p-toluidine})_2]_2 \cdot \text{A}$	936.7	70	sparkling, brown dendrytes	N 17.94	17.88
12	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{-}(\text{p-phenetidine})_2]_2 \cdot \text{A}$	996.7	75	red-brown rhombohedral plates	Co 11.83 N 16.87	11.77 16.99

* A = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] + [\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$

Kinetic measurements. The weighed samples of the complex acid $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ were solved in pre-heated water and the needed amounts of pre-heated HClO_4 , NaNO_3 and sulphanilic acid solutions were added in order to ensure the wanted acidity, the constant ionic strength of $\mu = 1 \text{ m}$, and in order to prevent the decomposition of the liberated NO_2^- ions. The obtained solution was kept in an ultrathermostat at the working temperature. The constancy of the temperature was maintained with an accuracy of $\pm 0.01^\circ\text{C}$. From time to time samples were taken and ice-cooled quickly. The concentration of the liberated NO_2^- ions has been determined.

Determination of the liberated NO_2^- ions has been carried out by means of the Griess-Ilosvay diazotization reaction [26, 27]. In weakly acid solutions the nitrite ion diazotates the sulphanilic acid. The obtained diazonium compound can be coupled with primary amines (α - or β -naphthylamine, aniline, etc.), giving an azo-dye. Our preliminary experiments show the naphthol and their derivatives to be very suitable reagents in this coupling reaction. The formation of the dye takes place as rapidly as in the case of α -naphthylamine, but its colour (bright red) is much more intensive. The possibility to propose a new analytical method for colorimetric determination of nitrite ions, based on this reaction, will be studied in our next paper.

According to Staples and coworkers [11, 12] the stability of the colour of the dye formed with α -naphthylamine depends upon the pH. The colour is reproducible and constant in time if a borax buffer is used, but in weakly acid solution the extinction of the solutions decreases in time. Our colorimetric determinations have been performed in borax buffers. Extinction was determined by using a blue filter (absorption maximum at 420 nm). A calibration curve was used. Since NO_2^- ions are rather instable in acid solutions, several preliminary experiments have been carried out. In two parallel samples, kept at 60°C , the concentration of NO_2^- ions was followed. The first sample was an aqueous solution, containing $2.10 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ KNO_2 and 10^{-4} m HNO_3 . The other sample contained besides these components also $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ sulphanilic acid. From time to time the concentration of NO_2^- has been determined colorimetrically. While in the first sample the obtained concentration diminished permanently, in the second one it had the same value even after several hours. Thus, Pilkington and Staples' proposal [12], to introduce sulphanilic acid before the beginning of the kinetic runs, seems to be very sound and in such conditions, this colorimetric method can offer truthful data.

(Received June 12, 1970)

REFERENCES

1. A. V. Ablov, Doklady Akad. Nauk SSSR [2], **97**, 1019 (1954).
2. L. A. Cugaev, Ber. dtsh. chem. Ges., **41**, 2226 (1908).
3. L. Cambi and C. Coriselli, Gazz. chim. ital., **66**, 81 (1936).
4. A. V. Ablov, Izvestiya Sektora Platiny, **30**, 67 (1955).
5. R. Ripan, Cs. Várhelyi and B. Böhm, Studii și Cercetări Chim. (Cluj), **13**, 19 (1962).
6. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 560 (1954).
7. P. J. Staples and A. Thompson, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 1058.
8. D. Bannerjea, J. inorg. Nuclear Chem., **29**, 2795 (1967).
9. H. D. Harris, R. Stewart, D. Hendrickson and W. Jolly, J. inorg. Chem. (Washington), **6**, 1052 (1967).
10. R. V. Bradley, E. D. Greaves and P. J. Staples, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 986.
11. P. J. Staples, J. Chem. Soc., **1964**, 2534; (A), **1967**, 45.
12. K. A. Pilkington and P. J. Staples, J. inorg. Nuclear Chem., **29**, 1029 (1967).
13. J. P. Staples, J. Chem. Soc., **1965**, 7320.
14. P. D. Grosse and P. J. Staples, J. inorg. Nuclear Chem., **31**, 1443 (1969).
15. K. Garbett, R. D. Gillard and P. J. Staples, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 201.
16. J. P. Birk, P. B. Chock and J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6959 (1968).
17. D. H. Hague and J. Halpern, J. inorg. Chem. (Washington), **6**, 2059 (1967).
18. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and Z. Finta, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14**, (1) 51 (1969).
19. Cs. Várhelyi, Z. Finta and J. Zsakó, Revue Roumaine Chim., **14**, 1133 (1959).
20. Z. Finta, J. Zsakó and Cs. Várhelyi, Z. Physik. Chem., **242**, 200 (1969).
21. Z. Finta, Cs. Várhelyi and J. Zsakó, J. inorg. Nuclear Chem., **32**, 3013 (1970).
22. Cs. Várhelyi, J. Zsakó and Z. Finta, Monatshefte, **101**, 1013 (1970).
23. M. Malik and Mc. Auley, J. Chem. Soc. A **1969**, 915.
24. R. Ugo and R. D. Gillard, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 2078.
25. R. Ripan, Cs. Várhelyi and L. Szotyori, Z. anorg. allg. Chem., **357**, 149 (1968).
26. P. Griess, Ber. dtsh. chem. Ges., **12**, 426 (1879).
27. L. Illosvay, Bull. soc. chim. France, **2**, 347 (1889).

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE ÎN COMPLECȘI(XXX)

Noi derivați bis-dimetilgloximato dinitro cobaltici și cinetica de acvație a ionului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$

(Rezumat)

Se dă sinteza a 12 săruri ale acidului $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ cu cationi complecși de tip diacido-tetraminic.

Se studiază viteza de acvație a ionului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ în soluții apoase urmărind variația concentrației ionilor NO_2^- eliberați, precum și influența acidității asupra constantei de viteză la șase temperaturi (20, 25, 30, 35, 40, 45°C).

Reacția este aparent de ordinul întâi. Variația constantei de viteză cu aciditatea se explică printr-un echilibru protolitic.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ (XXX)

Новые бис-диметилглюксимато-дinitро-кобальтовые производные и кинетика аквации иона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$

(Резюме)

Проводится синтез 12 солей кислоты $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ с комплексными катионами диацидо-тетраминного типа.

Изучается скорость аквации иона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ в водных растворах, прослеживая изменение концентрации выделенных ионов NO_2^- , а также влияние кислотности на константу скорости при шести температурах (20, 25, 30, 35, 40, 45°C).

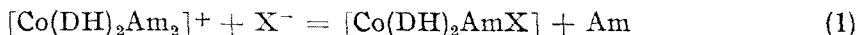
Повидимому реакция первого порядка. Изменение константы скорости с кислотностью объясняется предварительным протолитическим равновесием.

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XXXIII)

Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]\text{X}$ type complexes in isothermal conditions

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI and MIHAELA AGOȘESCU

In our previous papers [1–5] the kinetics of the thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]\text{X}$ type complexes has been studied in the conditions of thermogravimetric analysis, by using both Horowitz and Metzger's method [6] and the modified Doyle [7] method. In the above formula DH_2 stands for a molecule of dimethylglyoxime, Am for different aromatic and heterocyclic amines, X for Cl^- , Br^- , I^- and NCS^- . Apparent activation energy values and pre-exponential factors have been derived from thermogravimetric curves for the following substitution reaction



which occurs during the first stage of the pyrolysis process leading to the volatilization of the liberated amine.

A thorough study of the influence of heating rate on the obtained apparent kinetic parameters [4–5] showed a dependence of the apparent activation energy E_a upon heating rate and decreasing of E_a with increasing the heating rate q has been reported.

In the present paper Doyle's isothermal method [8] was used for deriving apparent activation energies. This author has shown the possibility to estimate apparent activation energies by measuring the weight of the sample at constant temperature, function of time, and by comparing the obtained results with a thermogravimetric curve, recorded with constant heating rate. For this purpose the transformation degree α of the studied complex must be determined for different isothermal aging times t_i , also, the absolute thermogravimetric analysis temperature T_i at which the transformation degree α is the same as at the aging time t_i in isothermal conditions.

As shown by Doyle, a graphical plot of $\lg t_i$ versus $10^3/T_i$ must give a straight line with the slope m , and this m value can be used in deriving apparent activation energy values, accordingly to the formula

$$E_a = -rm \text{ cal/mole} \quad \text{with} \quad r = 4351 \quad (2)$$

By calculating the aging times t_i we must take in account that the actual isothermal aging time ought to be corrected, since volatilization can occur also

in the heat-up period, before the sample reaches the constant temperature of the isothermal study. Thus, isothermal aging time t_i consists of both the observed time $t_{i,a}$ at the constant temperature and an equivalent isothermal time t_c corresponding to the heat-up period:

$$t_i = t_{i,a} + t_c \quad (3)$$

For a rough approximation of t_c Doyle gave the formula

$$t_c = 0.03 \frac{T_0}{q} \quad (4)$$

where T_0 stands for the absolute isothermal aging temperature, and q for the heating rate during the heat-up period.

This method was used in our previous paper [9] in deriving activation energies for the deamination reaction of tris-ethylenediamine-chromium (III) halides. The obtained values were rather close to those derived from thermogravimetric curves, by means of the modified Doyle method.

Doyle's isothermal method has been improved by us [10]. The inaccuracy of formulae (2) and (4) has been shown. Both the equivalent isothermal time of the heat-up period t_c and the factor r in the formula (2) depend upon the activation energy and upon the isothermal working temperature. On the basis of the following empirical relations

$$t_c = \frac{1.191}{q} E_a^{-0.957} T_0^2 \quad (5)$$

and

$$r = -\frac{E_a}{m} = 4076 + 995 (\lg E_a - 4) - 610 (\lg E_a - 4)^2 - (4.92 - 0.976 \lg E_a) (T_0 - 273) \quad (6)$$

an iteration procedure has been proposed for deriving activation energy values, more accurately than by means of the initial Doyle's isothermal method. In the above formulae E_a must be given in cal/mole units.

In the present paper the following 8 complexes have been studied

[Co(DH) ₂ (aniline) ₂] I	I.
[Co(DH) ₂ (aniline) ₂] NCS	II.
[Co(DH) ₂ (p-toluidine) ₂] I	III.
[Co(DH) ₂ (p-toluidine) ₂] NCS	IV.
[Co(DH) ₂ (o-ethylaniline) ₂] I	V.
[Co(DH) ₂ (o-ethylaniline) ₂] NCS	VI.
[Co(DH) ₂ (β-picoline) ₂] I	VII.
[Co(DH) ₂ (β-picoline) ₂] NCS	VIII.

By measuring the weight of the sample at various isothermal aging times, with the aid of a thermobalance constructed on the basis of literature data [11], the transformation degree α of the initial complex could be calculated by means of the formula

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_i} \quad (7)$$

where W_0 , W and W_i stand for the initial, actual and final weight of the sample, respectively. The final weight W_i corresponds to the weight of the sample after the completion of reaction (1).

In order to derive absolute thermogravimetric analysis temperatures T_i , thermogravimetric curves of the studied compounds recorded with $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, were used, by taking them from our previous papers [1,2]. These curves, in a plot $1 - \alpha$ versus T , were compared with isothermal curves, in a plot $1 - \alpha$ versus time. This procedure is illustrated by Fig. 1. In this figure the curve *a* is the thermogravimetric curve of the compound II, and the curve *b* is the isothermal curve of the same compound, recorded at 140°C . The two dotted lines show the deriving of the apparent isothermal aging time $t_{i,a}$ for the thermogravimetric analysis temperatures $T_i = 150$ and 165°C , respectively. In the conditions of thermogravimetric analysis, with $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, at 150°C we have $1 - \alpha = 0.873$. In isothermal conditions $1 - \alpha$ reaches the same value at $t = 13.6$ min. Since the initial furnace temperature was of 20°C , the isothermal working temperature $T_0 = 140^\circ\text{C}$ is reached at $t = 12$ min, i.e. the apparent isothermal aging time is of $t_{i,a} = 1.6$ min for the considered $1 - \alpha$ value and the corresponding thermogravimetric analysis temperature is of $T_i = 150^\circ\text{C} = 423.2^\circ\text{K}$.

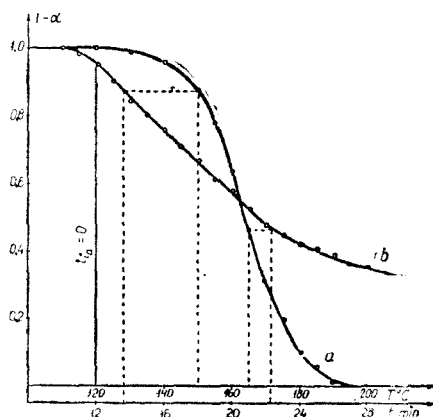


Fig. 1. Deriving of $t_{i,a}$ and T_i values. *a* — thermogravimetric curve of the compound II, recorded with $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; *b* — isothermal curve of the compound II, $T_0 = 140^\circ\text{C}$, in the heat-up period $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

By using this procedure, $T_i - t_{i,a}$ pairs have been derived for all the studied complexes and for different isothermal analysis temperatures. Some examples are presented in Table 1.

Table 1

Thermogravimetric analysis temperatures T_i and apparent isothermal aging times $t_{i,a}$ for the isothermal decomposition of the compound I and II at the isothermal analysis temperature T_0

I.				II.	
$T_0 = 165^\circ\text{C}$		$T_0 = 170^\circ\text{C}$		$T_0 = 140^\circ\text{C}$	
$T_i, ^\circ\text{C}$	$t_{i,a}, \text{min}$	$T_i, ^\circ\text{C}$	$t_{i,a}, \text{min}$	$T_i, ^\circ\text{C}$	$t_{i,a}, \text{min}$
180	1.4	175	0.5	145	0.6
185	2.3	180	1.1	150	1.6
190	3.3	185	2.1	155	3.5
195	5.0	190	3.0	160	6.7
200	7.0	195	4.6	165	10.3
205	8.8	200	7.5	170	18.2
		205	10.0		
		210	12.4		

From these data activation energy values were derived by means of the above mentioned iteration procedure [10].

In the first iteration cycle the apparent isothermal aging times were corrected with the equivalent isothermal aging time of the heat-up period, calculated by means of Doyle's approximate formula (4) (see Table 2), and isothermal aging time t_i

were obtained accordingly to eq. (3). A graphical plot of $\lg t_i$ versus $10^3/T_i$ showed the relation to be nearly linear. The slope m of the obtained straight lines was derived graphically and the approximate value of the activation energy was obtained accordingly to eq. (2), by using $r = 4351$, indicated by Doyle. These E_a values, obtained by means of Doyle's initial method, are presented in Table 2.

Table 2

Activation energy values obtained by means of the initial and of the improved Doyle method for the studied complexes, at different isothermal working temperatures as compared with thermogravimetric analysis data

Compound	T_o	t_c , min		E_a , kcal/mole			r
		Doyle	SC	Doyle	SC	TG	
I.	165	1.31	1.82	19.6	19.2	40.8	4187
	170	1.33	1.61	24.4	22.3		4234
	180	1.36	1.02	33.1	37.9		4366
II.	120	1.18	0.99	27.4	29.0	53.0	4338
	140	1.24	0.89	32.6	35.9		4374
	145	1.25	0.77	34.8	43.0		4404
	170	1.33	0.81	39.2	45.8		4404
III.	140	1.24	1.25	25.0	25.2	32.7	4289
	150	1.27	1.14	27.9	29.0		4322
IV.	140	1.24	1.34	24.1	23.5	32.0	4269
	150	1.27	1.17	28.7	28.4		4315
	160	1.30	1.19	29.2	29.2		4317
V.	140	1.24	1.90	20.0	16.2	25.3	4145
	150	1.27	1.53	21.5	21.4		4235
VI.	140	1.24	2.79	16.5	10.9	23.5	3975
	145	1.25	2.80	17.0	11.1		3979
	150	1.27	2.43	18.9	13.2		4052
VII.	140	1.24	1.26	25.2	25.0	42.6	4287
	160	1.30	1.09	29.6	32.1		4340
VIII.	140	1.24	1.27	23.7	24.8	53.2	4285
	150	1.27	1.19	27.4	27.8		4310
	160	1.30	1.05	31.5	33.3		4348

In the second iteration cycle t_c was calculated with the formula (5), by using the E_a value obtained in the first cycle. By using these t_c values, the linearity of the graphical plot $\lg t_i$ vs. $10^3/T_i$ became better. Slopes m were derived also graphically and the factor r was calculated accordingly to eq. (6) by using the obtained approximate E_a value.

In the third and the following iteration cycles t_c and r values were calculated by means of the formulae (5) and (6), by using E_a values obtained in the previous cycle.

For deriving the slopes m , the least square method was used. This procedure was continued, until t_c and E_a values became self consistent. In this final stage the graphical plot $\lg t_i$ vs. $10^3/T_i$ showed a very good linearity, as seen from Fig. 2,

Final results are given in Table 2. This table contains the equivalent isothermal aging times of the heat-up period t_c and the activation energies E_a , obtained by means of the initial Doyle's method (t_c , Doyle and E_a , Doyle), and also the final, self consistent values (t_c , SC and E_a , SC). As seen, the E_a , Doyle and E_a , SC values sometimes are very close, but sometimes they differ considerably, up to 50 p.c. These differences appear due mainly to the inaccurate t_c values, given by eq. (4), and also to the inaccuracy of the $r = 4351$ value, proposed by Doyle. The correct, self consistent r values are also presented in Table 2.

The above mentioned fact, that t_c values, calculated with eq. (5) ensure a better linearity, than those corresponding to eq. (4), together with the data presented in Table 2 show clearly the approximate character of Doyle's isothermal method and the usefulness of the improvements proposed in our earlier paper [10].

On the other hand the activation energy, values, obtained in the present paper for the same compound, show a systematic increase with increasing isothermal working temperature, but they are always smaller, than the activation energy values derived from the thermogravimetric curves (corresponding to $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) and reported earlier [4,5]. These E_a values, taken from [4,5] are presented in the same Table 2 (E_a , TG)

Discussion. The above result agrees perfectly with our earlier observations concerning the dependence of the apparent activation energies of reaction (1) upon the heating rate. Since the apparent activation energy decreases with increasing heating rate, in isothermal conditions the apparent activation energy must be larger, than in the conditions of the common thermogravimetric analysis, because a zero heating rate is performed.

On the other hand, the thermogravimetric curve, used for deriving thermogravimetric analysis temperatures T_i , corresponds to a finite heating rate, i.e. to a smaller apparent activation energy. Since a smaller activation energy makes the thermal decomposition to occur in a larger temperature interval [12], this procedure of deriving T_i values is equivalent with enlarging the scale on the T_i axis. It is obvious, that in such conditions Doyle's isothermal method must give smaller values for the apparent activation energy, than the modified thermogravimetric Doyle method [7], used for deriving E_a , TG values. The above mentioned effect must be larger if the isothermal working temperature is lower, since the decomposition rate becomes also smaller. Thus, the systematic variation of the obtained apparent activation energy values can be easily explained.

The above given experimental data show clearly, that the application field of Doyle's isothermal method is very limited. We can trust the obtained apparent

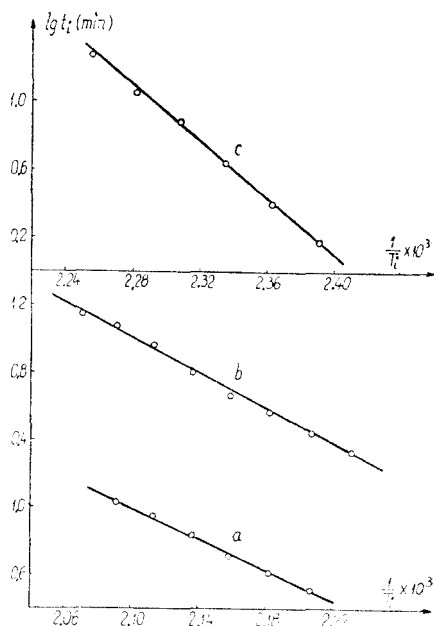


Fig. 2. Plot of $\lg t_i$ vs. $10^3/T_i$, obtained with self consistent t_c values. a - compound I, $T_0 = 165^\circ\text{C}$; b - compound I, $T_0 = 170^\circ\text{C}$; c - compound II, $T_0 = 190^\circ\text{C}$.

activation energies only if in the conditions of thermogravimetric analysis they are independent from the heating rate. Thus, in the case of the thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]$ X type complexes, this method cannot be applied in spite of the very good linearity of the plot of $\lg t_i$ vs. $1/T_i$.

The apparent activation energy derived by means of Dolye's isothermal method depends upon the isothermal working temperature, and it must also depend upon the heating rate performed for obtaining the necessary thermogravimetric curve.

Taking into account the above considerations, we can tell nothing about the physical significance of the obtained kinetic parameter.

Our previous studies [4,5] showed, that reaction (1) cannot be characterized by a single activation energy value. This kinetic parameter depends upon working conditions, and its physical significance is rather obscure. It characterizes not only the chemical reaction (1), but also the other physical processes, which occur during the pyrolysis, viz. the formation and growth of crystallization centres, diffusion of the gaseous product etc.

The main conclusion of the present paper is the following: Doyle's isothermal method does not allow the determination of this kinetic parameter, since the basic hypothesis of this method, the existence of a single E_a value is not valid and the obtained apparent E_a values can offer no truthful pieces of information.

(Received June 12, 1970)

REFERENCES

1. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **10**, (2), 7 (1965).
2. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, *Anal Univ. București, Ser. St. Nat. Chim.*, **14**, (2) 15 (1965).
3. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, *J. inorg. nuclear Chem.*, **28**, 2637 (1966).
4. J. Zsakó, E. Kékedy and Cs. Várhelyi, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 865 (1970).
5. J. Zsakó, E. Kékedy and Cs. Várhelyi, *J. Thermal Anal.* **1**, 339 (1969).
6. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Analyt. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
7. J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).
8. C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, (24) 639 (1962).
9. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and M. Szécsi, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1335, (1968).
10. J. Zsakó, *J. Thermal Anal.* **2**, 145 (1970)
11. L. Erdey and F. Paulik, *Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl.* **5**, 461 (1955); L. Kékedy, P. Kröbl, Á. Szurkos and E. Kékedy, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **3**, 99 (1958).
12. J. Zsakó, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1041 (1969).

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE A COMPLECȘILOR (XXXIII)

Descompunerea termică a complecșilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]$ X în condiții izoterme

(R e z u m a t)

Un număr de 8 complecși de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Am})_2]$ X au fost studiați cu ajutorul metodei izoterme a lui Doyle la diferite temperaturi. În condițiile experiențelor are loc descompunerea termică a substanțelor studiate conform ecuației (1). Pe baza datelor experimentale s-au determinat energiile aparente de activare ale reacțiilor (1). Valorile obținute arată o variație sistematică cu temperatura de lucru și sînt totdeauna mai joase decît cele obținute anterior din analiza curbelor termogravimetrice. Cauzele acestei neconcordanțe sînt discutate și se ajunge la concluzia că metoda izotermă a lui Doyle nu poate fi aplicată la studiul reacției (1).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XXXIII)

Термическое разложение комплексов типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Am})_2]\text{X}$ в изотермических условиях
(Резюме)

Авторы изучали 8 комплексов типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Am})_2]\text{X}$ изотермическим методом Дойля при различных температурах. В условиях опытов имеет место термическое разложение изученных веществ, согласно уравнению (1). На основе экспериментальных данных были определены кажущиеся энергии активации реакций (1). Полученные значения показывают систематическое изменение с рабочей температурой и всегда они меньше значений, ранее полученных при анализе термогравиметрических кривых. Авторы обсуждают причины этих несогласий и приходят к выводу, что изотермический метод Дойля нельзя применить к изучению реакции (1).

STUDIU ASUPRA ELECTROZILOR-MEMBRANE POLIMER + PLASTIFIANT (IV)

Utilizarea membranei PCV + tricezilfosfat ca electrod indicator în titrarea potențiometrică a unor acizi slabi, baze slabe și a unor amestecuri de acizi sau baze

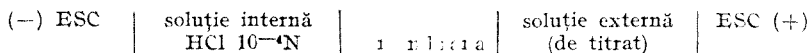
de

C. LITEANU și ELENA HOPÎRTEAN

În literatura de specialitate se cunosc puține lucrări referitoare la utilizarea membranelor ionitice ca electrozi indicatori la titrarea potențiometrică a acizilor slabi [1] și a bazelor slabe [2]; referitor la titrarea amestecurilor de acizi sau de baze nu se cunosc încă încercări.

În continuarea studiului nostru privind utilizarea membranei obținute prin plastifierea policlorurii de vinil cu tricezilfosfat [3] ca electrod indicator în titrarea potențiometrică acido-bazică [4, 5] ne-am ocupat de titrarea unor acizi slabi, a unor baze slabe, precum și a unor amestecuri de acizi sau de baze.

Partea experimentală și discuții. Potențialul celulei constind din următorul lanț electrochimic:



a fost măsurat cu un pH-metru MV-11. S-a utilizat membrana în formă de bulă. Titrările s-au condus la temperatura camerei, iar citirea valorilor de potențial s-a făcut la agitare (magnetică).

1. *Titrarea unor acizi slabi.* Curbele de titrare ale unor acizi slabi sînt prezentate în fig. 1.

La titrarea acidului oxalic (curba 1) se remarcă o ușoară inflexiune a curbei corespunzătoare neutralizării în prima treaptă. Localizarea (prin calcul [6]) a punctului final al titrării se poate face cu mare ușurință pentru neutralizarea în treapta a doua, unde se obține o variație de potențial în jurul punctului de echivalență suficient de mare (aprox. 50 mV). Acizii cromic (curba 2) și fosforic (curba 3) se titrează în două trepte. Localizarea primului punct de echivalență în cazul ambilor acizi se face cu mare ușurință. În jurul celui de al doilea punct de echivalență variația de potențial este mult mai mică (aprox. 10 mV) față de cea din jurul primului punct de echivalență (aprox. 40–50 mV). Panta funcției electrochimice [3], $\Delta E/\Delta \text{pH}$ de altfel în mediu alcalin este mult mai mică față de cea din mediu acid.

2. *Titrarea unor baze slabe.* În fig. 2 sînt reprezentate curbele de titrare ale unor baze slabe ca: hidroxid de amoniu, metilamină și etilendiamină cu acid clorhidric $\sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$. În toate cazurile curbele de titrare prezintă un salt de potențial în jurul punctului de echivalență suficient de mare (aprox. 50 mV) care permite stabilirea cu ușurință a punctului de echivalență.

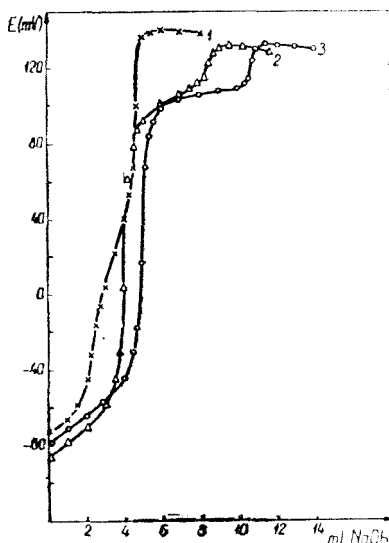


Fig. 1. Titrarea unor acizi slabi cu NaOH $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ N.

1 — x—, acid oxalic; 2 — Δ—, acid cromic; 3 — 0—, acid fosforic.

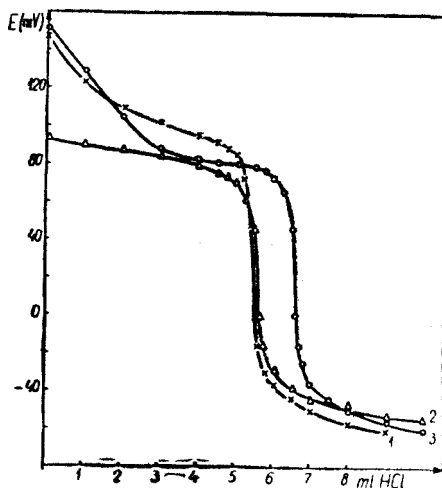


Fig. 2. Titrarea unor baze slabe cu HCl $- 2 \cdot 10^{-1}$ N.

1 — x—, hidroxid de amoniu; 2 — Δ—, metilamină; 3 — 0—, etilendiamină.

Curbele de titrare ale unor săruri cu hidroliză alcalină ca: borax, carbonat de sodiu, arseniat secundar de sodiu, cu acid clorhidric sînt trecute în fig. 3. Titrarea boraxului decurge foarte bine (curba 1), curba de titrare prezentînd o mare variație de potențial în jurul punctului de echivalență (aprox. 90 mV). Pe curba de titrare a carbonatului de sodiu se sesizează, dar destul de slab, neutralizarea și în prima treaptă. Arseniatul secundar de sodiu se titrează la arseniat primar de sodiu (curba 3) cu o precizie bună, variația de potențial în jurul punctului de echivalență fiind destul de mare (40–50 mV).

3. Titrarea unor amestecuri de acizi sau baze. În fig. 4 sînt prezentate curbele de titrare ale unor amestecuri de acizi ca: clorhidric + fosforic, sulfuric + fosforic și fluorhidric + fosforic, cu hidroxid de sodiu $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ N. Evident, pînă la primul punct de echivalență se titrează acidul tare și acidul fosforic în treapta I urmînd apoi titrarea acidului fosforic în treapta a II-a. Titrarea amestecului de acid fluorhidric și fosforic s-a efectuat în pahar din material plastic.

S-au încercat de asemenea titrările amestecurilor de: acid clorhidric + acetic, acid sulfuric + acetic și acid azotic + acetic, cu NaOH. Titrările nu decurg cu precizie prea bună, saltul de potențial în jurul primului punct de echivalență nefiind suficient de net. Pe curbele de titrare obținute pentru titrările amestecurilor de baze ca: NaOH + hidroxid de amoniu, NaOH + metilamină și NaOH + etanolamină, cu HCl $2 \cdot 10^{-1}$ N, de asemenea primul punct de echivalență, corespunzător neutralizării hidroxidului de sodiu, este destul de greu de localizat.

Toate titrările prezentate s-au condus în paralel și cu electrodul de sticlă pentru a putea caracteriza exactitatea rezultatelor obținute cu electrodul membrană, cu excepția titrării amestecului de acid fluorhidric + fosforic. Rezultatele obținute sînt centralizate în tabelul 1. Drept volume de echivalență s-au considerat volumele de inflexiune calculate după H a h n — W e i l e r [6]. Examinînd datele cuprinse în coloana 5 reiese că exactitatea titrărilor este bună, erorile fiind cuprinse între $\pm 0,1\%$ și $\pm 0,7\%$.

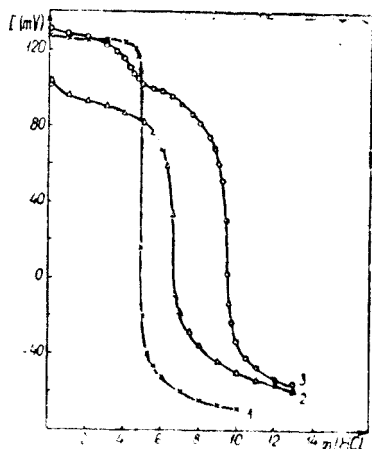


Fig. 3. Titrarea unor săruri cu hidroliză alcalină, cu $\text{HCl} \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$.
1 -x-, borax; 2 -Δ-, carbonat de sodiu; 3 -0-, arseniat secundar de sodiu.

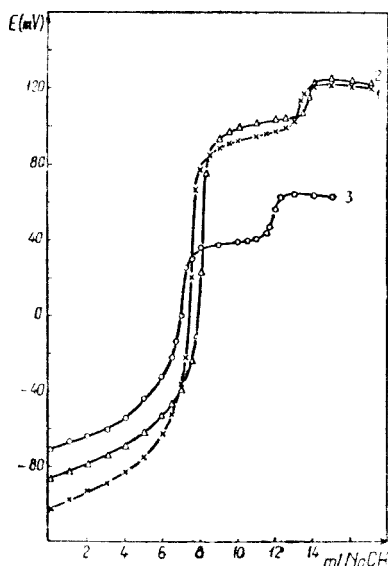


Fig. 4. Titrarea unor amestecuri de acizi cu $\text{NaOH} \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$.
1 -x-, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$; 2 -Δ-, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$; 3 -0-, $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Concluzii. Pe baza rezultatelor obținute putem afirma că electrodul membrană de PCV + tricresilfosfat poate fi utilizat în titrarea potențimetrică a acizilor slabi, a bazelor slabe și a unor amestecuri de acizi, dând rezultate comparabile cu

Tabel 1

Exactitatea rezultatelor obținute cu electrodul membrană

Nr. crt.	Titrarea	Electrod sticlă V_i (ml)	Electrod membrană V_i (ml)	Diferența %
1	2	3	4	5
1	oxalic + NaOH	4,82	4,79	-0,6
2	cromic + NaOH	4,11	4,09	-0,4
3	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH}$	8,15	8,12	-0,4
		5,12	5,10	-0,3
4	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$	10,75	10,72	-0,3
		5,47	5,48	+0,2
5	Metilamină + HCl	5,48	5,52	+0,7
6	Etilendiamină + HCl	6,61	6,62	+0,1
7	Borax + HCl	4,84	4,86	+0,4
8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$	9,45	9,41	-0,4
9	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{HCl}$	6,51	6,55	+0,6
10	$(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}) + \text{NaOH}$	7,39	7,42	+0,4
		13,16	13,19	+0,2
11	$(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4) + \text{NaOH}$	8,02	8,06	+0,5
		13,67	13,70	+0,2
12	$(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}) + \text{NaOH}$	-	7,55	-
		-	11,90	-

cele obținute utilizând electrodul de sticlă. Se constată că în jurul punctului de echivalență situat în mediu alcalin, variația de potențial este destul de mică datorită, desigur, unei sensibilități mai scăzute a membranei față de ionii de hidrogen la valorile respective de pH [3]. În cazul acidului fosforic de exemplu, variația de potențial la primul punct de echivalență $\Delta E_{\pm 1\%} = 45$ mV, respectiv $\Delta E_{\pm 1\%} = 8$ mV la al doilea punct de echivalență (valori determinate pe cale grafică). Rezultă deci că raportul $\left(\frac{\Delta E_I}{\Delta E_{II}}\right)_{\pm 1\%} = \frac{45}{8} = 5,62$ are o valoare mult mai mare decât aceea calculată [7], respectiv decât $\left(\frac{\Delta E_I}{\Delta E_{II}}\right)_{\pm 1\%} = \left(\frac{\Delta pH_I}{\Delta pH_{II}}\right)_{\pm 1\%} = \frac{1,12}{0,84} = 1,33$. Așadar, precizia titrărilor cu acest electrod va fi întotdeauna mai bună atunci când pH-ul de echivalență va fi situat în mediu acid.

(Intrat în redacție la 7 aprilie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. F. P. Ijsseling și E van Dalen, Anal. Chim. Acta, **43**, 77 (1968).
2. A. V. Gordievsky, E. L. Filipov, V. S. Sterman și V. V. Trezino, Zhur. analit. Khim., **20**, 1164 (1965).
3. C. Liteanu și Elena Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 749 (1970).
4. C. Liteanu și Elena Hopîrtean, Talanta, **17** (1970).
5. C. Liteanu și Elena Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 1331 (1970).
6. F. L. Hahn și G. Weiler, Z. analyt. Chem., **60**, 417 (1926).
7. C. Liteanu și Maria Mioșcu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **5** (2), 115 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ МЕМБРАН ПОЛИМЕР + ПЛАСТИФИКАТОР (IV)

Использование полихлорвинильной мембраны + трикрезилфосфат в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании слабых кислот, слабых оснований и смесей кислот или оснований

(Резюме)

Работа содержит результаты, полученные при потенциометрическом титровании слабых кислот, слабых оснований и смесей кислот или оснований, используя в качестве индикаторного электрода полихлорвинильную мембрану + трикрезилфосфат. Для характеристики точности проведенных титрований сравниваются объемы эквивалентности, вычисленные методом Гана и Вейлера, с объемами, полученными при использовании стеклянного электрода.

ÉTUDE SUR LES ÉLECTRODES-MEMBRANES POLYMÈRE + PLASTIFIANT (IV)

Utilisation de la membrane PCV + tricrésylphosphate comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique d'acides faibles, de bases faibles et de mélanges d'acides ou de bases

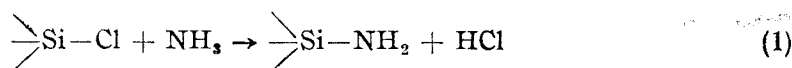
(Résumé)

La présente étude donne les résultats obtenus par le titrage potentiométrique d'acides faibles, de bases faibles ou de mélanges d'acides ou de bases en utilisant comme électrode indicatrice la membrane de polychlorure de vinyle + tricrésylphosphate. Pour apprécier le degré d'exactitude des titrages effectués, on compare les volumes d'équivalence calculés d'après la méthode Hahn-Weiler, avec les volumes obtenus en utilisant l'électrode de verre.

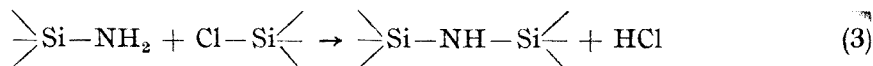
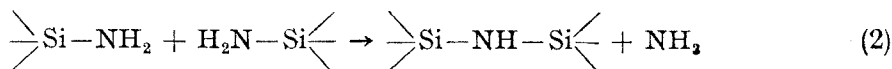
THE AMMONOLYSIS OF ORGANOTRICHLOROSILANES

LIVIU VANCEA and IONEL HAIDUC

Introduction. The ammonolysis of organochlorosilanes, R_nSiCl_{4-n} , is a rather complex process involving at least two types of elemental reactions: halogen/amine *substitution*:

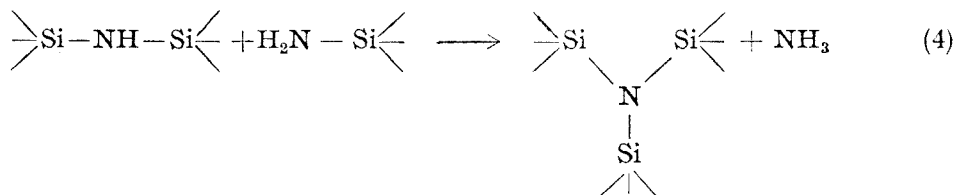


and homo- (2) or hetero- (3) functional *condensation*:



Reaction (3) is possible as long as some unreacted organochlorosilane is still present in the reaction mixture. Hydrochloric acid formed in reactions (1) and (3) is eliminated as ammonium chloride, formed in the reaction with ammonia. It is evident from the nature of these reactions that there will be a strong tendency towards the formation of silazanes, i.e. compounds consisting of >Si-NH-Si< groups;

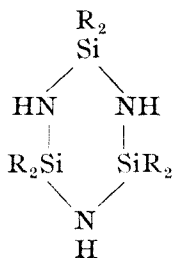
the isolation of aminosilanes, i.e. compounds containing >Si-NH_2 groups, can be seldom achieved [1-3] and it is favoured by the presence of bulky groups attached to silicon, which may cause steric hindrance for reactions (2) and (3). Further complications may arise from reaction (4), which can be regarded as a *transamination*:



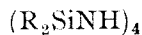
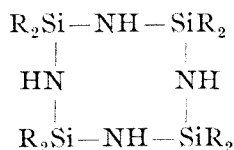
However, this reaction is not very important in ammonolysis of organochlorosilanes. It is also evident that the nature of the ammonolysis product will be largely determined by the functionality of silicon in the starting chlorosilane, i.e. by the number

of chlorine atoms attached to silicon in the parent compound. Thus, the ammonolysis of monofunctional chlorosilanes (R_3SiCl) gives R_3Si-NH_2 and/or $R_3Si-NH-SiR_3$; difunctional chlorosilanes (R_2SiCl_2) give in some cases diaminosilanes $R_2Si(NH_2)_2$ and in most cases cyclic oligomers $(R_2SiNH)_n$ [1-6].

It is important to notice that in the case of difunctional organochlorosilanes the tendency to *cyclisation* is strong and the ammonolysis product is made up largely of cyclic trimers (I) and tetramers (II) rather than linear oligomers [1-6]:



I



II

and no linear oligomers are formed.

In the ammonolysis of organotrichlorosilanes all these tendencies will act concurrently, to give rise to complex mixtures and structures. Literature data, concerning the ammonolysis of organotrichlorosilanes report very different results (see Fig. 1). The first studied ammonolysis of a trichlorosilane was that of "silicochloroform" $HSiCl_3$, described in 1905 [7] to give $HSi \equiv N$ and later $[SiH(NH)]_2NH$ [8]. The inability of silicon to form multiple bonds and the lack of steric effects

to prevent condensation of $HSi(NH)_3$, initially formed in the ammonolysis reaction, were taken into account when a high polymeric polycyclic structure (III) of $(HSiN)_x$ was suggested [4].

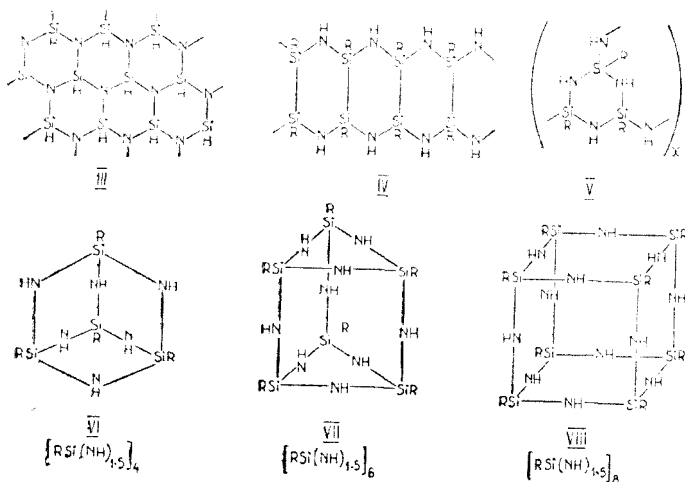


Fig. 1. Structures of products reported in the ammonolysis of trichlorosilanes.

The ammonolysis of alkyltrichlorosilanes $RSiCl_3$ (where $R=Me, Et$) [9, 10] was reported to give ribbon-like polycyclic polymers (IV), while other authors [11] reported a polycyclic network (V) made up of about 12 linked Si_3N_3 rings as a product of ammonolysis of methyltrichlorosilane. Polymer formation

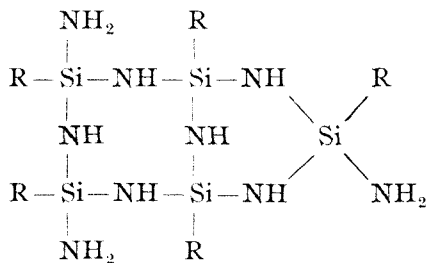
was described also in the ammonolysis of methyl-, ethyl-, and propyltrichlorosilanes [12] and amytrichlorosilane [13].

In other investigations individual compounds of general formula $[\text{RSi}(\text{NH})_{1.5}]_n$, with $n = 4, 6$ or 8 were described as ammonolysis products of alkyltrichlorosilanes ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{hexyl}, \text{heptil}, \text{octyl}, \text{nonyl}$) [13–15]. Analogy with related siloxanes suggest cage structures (VI–VIII) for these compounds. The observation that ammonolysis products of alkyltrichlorosilanes eliminate ammonia on heating, without increasing their molecular weight, suggests the occurrence of some intramolecular condensation of type shown by equation (2).

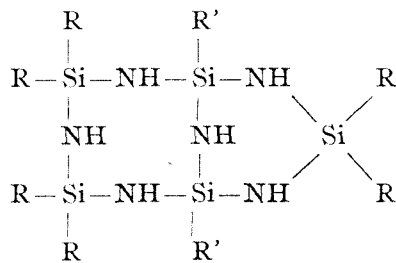
It follows from the above discussion that the results of ammonolysis of organotrichlorosilanes described in the literature are rather contradictory.

We have examined the ammonolysis of n-propyl-, n-butyl-, iso-butyl-, and p-tolyltrichlorosilanes. In all cases soluble products were obtained, which after evaporation of the solvent gave clear oily liquids; on standing or heating these underwent further evolution, with elimination of ammonia, ending up in the formation of solid, only partly soluble polymers.

Results and discussion. *The nature of the ammonolysis product.* The ammonolysis of n-butyltrichlorosilane in benzene gave a liquid product, which immediately after the reaction and removal of the solvent, exhibited a molecular weight of 898, which corresponds approximately to eight $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{NH})_{1.5}$ units (the mol. weight of an octamer would be 856). Iso-butyltrichlorosilane had a molecular weight of 557 (average) which corresponds to five iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{NH})_{1.5}$ units (or to a mixture of tetramer (VI) and hexamer (VIII)). However, all these evolve constantly ammonia on standing or heating, which suggests the presence of Si-NH_2 groups in the primary ammonolysis product. One can tentatively assign a bicyclic structure (IX), to the ammonolysis product of iso-butyltrichlorosilane



IX, $\text{R} = \text{iso-Bu}$



X, $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$ [11]

which is similar to the structure (X) assumed [11] for a compound isolated in a coammonolysis of dimethyldichlorosilane with phenyltrichlorosilane. Molecular weight and composition agrees with such a structure. However, it seems that a mixture of various products rather than individual compound makes up our ammonolysis product.

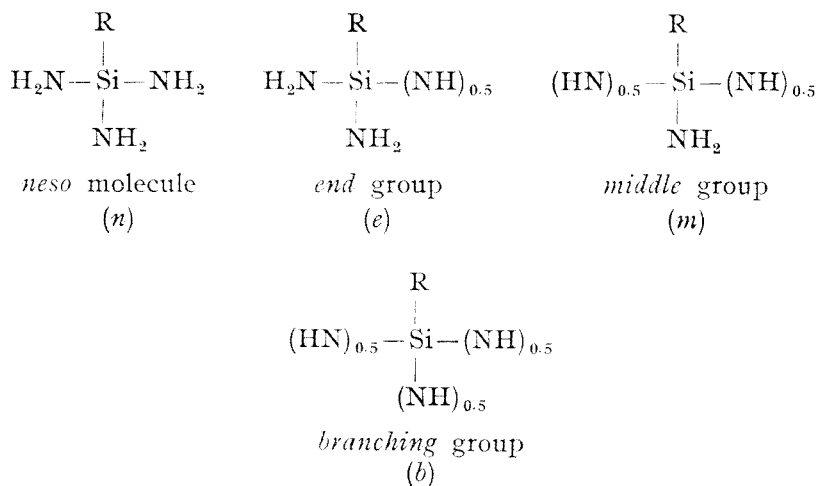
In the ammonolysis of n-propyltrichlorosilane and p-tolyltrichlorosilane viscous polymers were obtained, and the continuous evolution of these systems, with elimination of ammonia, did not afford correct molecular weight determinations.

The observation of the behaviour of ammonolysis products of organotrichlorosilanes, on standing or heating (which accelerate the process of gaseous ammonia evolution) led us to the conclusions that the primary ammonolysis product is an

unstable system, which on standing or heating undergoes further transformations. We call "primary ammonolysis product" the system obtained after the complete substitution of chlorine atoms, when no more Si—Cl groups are present in the mixture; in such a system some reaction (2) and (3) already occurred during the ammonolysis process to give a partly condensed product. Thus, the only reaction possible in a normal evolution of the process is reaction (2) (homofunctional condensation) and probably — on strong heating — also some reaction (4). It is interesting to note that if the ammonolysis product is left for a longer time or heated only moderately (not over 100–120°C) the end product is a glassy solid; if the product was heated at higher temperatures a brittle resin is obtained, having probably a larger degree of cross-linking, less uncondensed Si—NH₂ groups and probably some branching at nitrogen due to reaction (4).

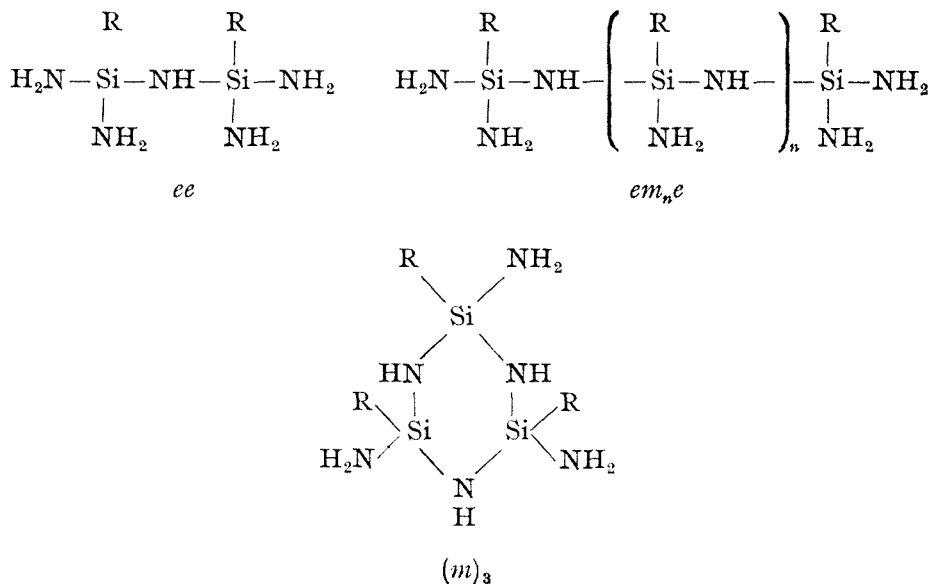
In explaining the processes which occur during the evolution of the ammonolysis product we feel that we have a stepwise transformation of a *neso*-compound RSi(NH₂)₃ to a cross-linked high-polymer, made up mainly of branching groups, RSi(NH)_{1.5}. This idea and the terminology are borrowed from the study of redistribution equilibria [16, 17] and probably the composition of the system, from a structural point of view, is comparable to that of an equilibrium system between a *neso* compound and a cross-linked tridimensional polymer, e.g. POCl₃—(P₂O₅)_x or OP(NMe₂)₃—(P₂O₅)_x [17]. In our case, however, the evolution of the system is non-reversible, due to elimination of ammonia, and no true equilibrium is achieved.

One can assume that the immediate product of ammonolysis, formed in a type (1) reaction is a *neso*-compound, i.e. a triaminosilane RSi(NH₂)₃. Reactions (2) and (to some extent) (3) result in formation of silazanes, in which a silicon atom is connected to other silicon atoms through one, two or three —NH— bridges. The number of such bridges determines the nature of the structure unit in which a given silicon atom takes part:



The structure units are named according to the role they can play in a polymeric chain or network. The sorting of these structure units in molecules, gives rise to individual species present in the ammonolysis product. Thus, linear molecules *ee*, *eme*, *emme* are probably present in the reaction mixture, at least at early stages

of the evolution of the system. "Middle-groups only" molecules are likely to be cyclic trimers (m)₃ or tetramers (m)₄. The cage compounds mentioned above (VI–VIII) are "branching groups only" molecules, (b)₄, (b)₆ or (b)₈.



All these species are able of further condensation and on heating they will tend to eliminate ammonia to give rise to cross-linked polymers, containing only branching groups, which will be the end products of the condensation. The tendency of condensation of Si–NH₂ groups (reaction (2)) will result in a stepwise decrease of the number of NH₂ groups attached to each silicon atom, therefore the nature of the structure unit will continuously change in the sense $n \rightarrow e \rightarrow m \rightarrow b$, until all silicon is present only in branching groups, in the final polymer. Therefore, one can assume that the proportion of the silicon present in neso molecules will continually decrease whereas that present as end and middle groups will be described by curves passing through a maximum. The proportion of branching group will also increase continually. Assuming that no structure unit is thermodynamically favoured over the others, a random distribution will occur and the evolution of an ammonolysis product system can be qualitatively described by a diagram shown in Fig. 2. In abscissa we can have time, temperature or [NH]/[Si] concentration ratio. This is formally similar to the diagram describing the equilibria in the system POCl₃–(P₂O₅) with the difference that in an ammonolysis product the system evolves continually towards the right and the composition of the system will be determined by the previous "history" of the system (age, temperature and duration of heating); whereas in an

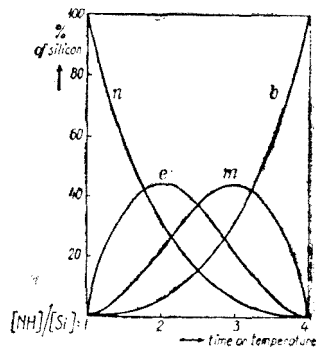


Fig. 2. Postulated change of structural units during the condensation of an ammonolysis product.

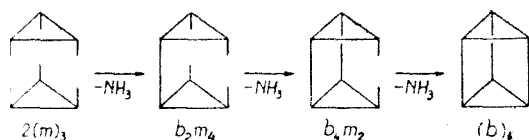


Fig. 3. Formation of cage molecule silazane $(b)_6$ from two cyclic trimeric molecules, $(m)_3$.

silane this is only a qualitative picture. The exact shape of these curves could be established only by determining the concentration of each type of structure unit, but this seems to be more difficult than in an equilibrated system.

The question whether individual compounds can be isolated from such a system, as in the case when $(b)_4$, $(b)_6$ and $(b)_8$ compounds were reported, depends on the possibility to favour the intramolecular condensation at a given stage and to hinder intermolecular condensation and thus to minimize cross-linking. Schematically, the condensation of two $(m)_3$ units to a $(b)_6$ cage is shown in the [Fig. 3. At each step a reaction of type (2) occurs and a new Si—NH—Si bridge is formed. In fig. 3. triangles represent Si_3N_3 rings; each triangle side is a Si—NH—Si group, and only free NH_2 are represented (I), R groups being omitted for clarity sake.

Probably processes like those shown in Fig. 3 are favoured by a higher dilution. Cage molecules $(b)_n$ were precipitated from primary ammonolysis products with petroleum ether [14, 15] which suggests that such species are formed even at earlier stages of the ammonolysis. On standing or heating such cage molecules may enter in equilibrations with $e(m)_xe$ molecules or other species and disappear from the end product. It follows that the ammonolysis product is a rather complex mixture containing some neso molecules, chain $e(m)_xe$ and ring $(m)_n$ species and some cage $(b)_n$ molecules, in a continuous interaction. That is why we hesitate to assign a single structure (e.g. IX), with any degree of confidence, to the ammonolysis product in one of its stages of evolution, although such molecules can also be present in the mixture. We feel that only when the individuality of a compound formed in the ammonolysis of organotrichlorosilanes is definitely proved, (e.g. by some chromatographic procedures, etc.) one can discuss about its possible structure.

Thermal properties of silazane polymers formed by ammonolysis of RSiCl_3 . It was shown above that solid polymers are obtained from the ammonolysis product after long standing or heating. These are soluble in common organic solvents at early stages of their aging, but their solubility decreases slowly in time, and faster on heating. The polymers prepared by the ammonolysis of n-PrSiCl₃, n-BuSiCl₃, and iso-BuSiCl₃ were subjected to thermogravimetric analysis. From thermogravimetric data per cent loss of weight was calculated and the data are plotted against the temperature, in Fig. 4. Maximal weight loss is shown on each curve. The data show that the polymers have good thermal stability. Those containing branched aliphatic groups (iso-butyl) show a lower stability. A clear difference was observed between a polymer previously heated to 100° for 3 hrs and the polymer agged on standing. It is also noticeable that appreciable weight loss in iso-butyl polymers starts at temperatures above 250°, whereas the n-propyl and n-butyl polymers do not lose more than 10% of their weight up to 400°. Up to 600°C these polymers lose

equilibrated $\text{POCl}_3-(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ or $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3-(\text{P}_2\text{O}_5)_x$ system the constitution of the mixture will be constant (after the equilibrium was reached) and determined only by the concentration ratio $[\text{POCl}_3]/[\text{P}_2\text{O}_5]$ in the mixture at a given temperature. Of course, in the case of the ammonolysis products of organotrichloro-

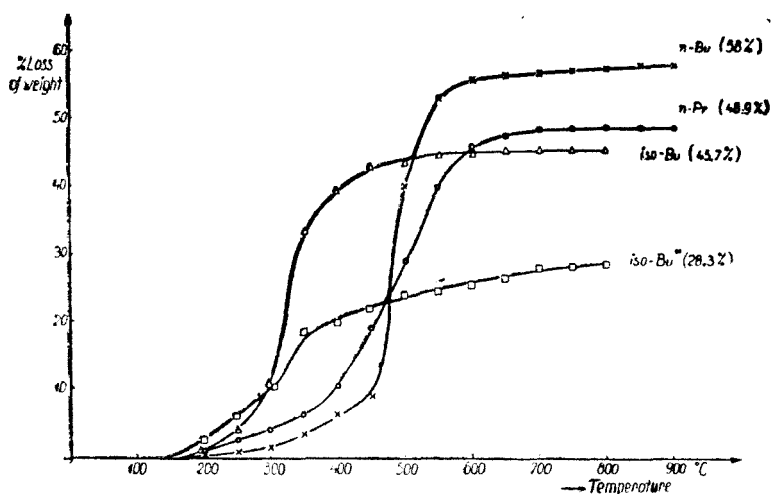


Fig. 4. Loss weight during heating of ammonolysis polymers
* Polymer coated previously at 100° for 3 hrs.

respectively 46 and 56% of their weight, and practically very little further weight loss is noticed up to 900°C (the upper limit of our apparatus). This corresponds approximately to a residue of silicon nitride.

Experimental part. All the syntheses were carried out in anhydrous sodium dried solvents. Organotrichlorosilanes, RSiCl_3 ($\text{R} = \text{nPr}$, nBu , isoBu , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$) were prepared from silicon tetrachloride and appropriate Grignard reagents in diethyl ether and had physical properties close to those reported in the literature [18]. Molecular weight determinations were made cryoscopically in benzene.

The ammonolysis of organotrichlorosilanes was performed in benzene or diethyl ether, by passing a stream of dry gaseous ammonia over the well-stirred and cooled to 0°C solution of the chlorosilane. After the reaction was completed the mixture was heated to reflux for 1–2 hrs, then cooled to room temperature. The precipitate of ammonium chloride formed in the reaction was removed by filtration and the solvent removed by distillation under reduced pressure.

n-PrSiCl_3 : 21.58 g n-PrSiCl_3 dissolved in 500 ml dry benzene was treated as above with gaseous ammonia during three hours. Work-up as described gave a viscous oil, which eliminates continually ammonia.

n-BuSiCl_3 : 15.7 g n-BuSiCl_3 in 300 ml dry benzene was treated with gaseous ammonia during 90 min, then worked-up to give a viscous oil, having average mol. wt. 898 (cryoscopy in benzene).

iso-BuSiCl_3 : 12.4 g iso-BuSiCl_3 in 260 ml diethyl ether was treated with gaseous ammonia during 1 hr. Work-up as described gave a viscous oil, gr. mol. 567, Si 24.68%. These data are close to those required for structure IX ($\text{R} = \text{iso-Bu}$) (calcd. mol. wt. 568, % Si 25.08) but we assume that the oil is a complex mixture rather than an individual compound.

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ *: 11 g $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ in 50 ml benzene was treated with gaseous ammonia during 60 min, then stirred 45 min at the room temperature. Work-up as above gave a viscous oil, which after being heated for 3 hrs at 80–100° passed into a glassy mass.

Conclusion. The ammonolysis of organotrichlorosilanes, RSiCl_3 ($\text{R} = \text{n-Pr}$, n-Bu , iso-Bu , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$) yields an unstable system, which further undergoes a continuous evolution, with elimination of ammonia, due to a polycondensation

* This compound was prepared and ammonolysed by Miss E. E. Török as a part of a M.A. thesis.

reaction (2) of the primary ammonolysis product. This behaviour is explained by a conversion of neso molecules, $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$ (n) successively into end (e), middle (m) and branch (b) groups, finally resulting in the formation of a cross-linked polymer (b)_x, via intermediate linear $e(m)_n e$ and cyclic (m)_n molecules.

(Received April 7, 1970)

REFERENCES

1. R. Fessenden and J. S. Fessenden, *Chem. Revs.*, **61**, 361 (1961).
2. B. J. Aylett, *Preparative Inorg. Reactions*, **2**, 93 (1965).
3. I. Haiduc, *Studii Cercet. Chim.*, **15**, 71 (1967) and **13**, 822 (1965).
4. U. Wannagat, *Advan. Inorg. Chem Radiochem.*, **6**, 225 (1967).
5. W. Fink, *Angew. Chem.*, **78**, 803 (1966); *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **5**, 760 (1966).
6. I. Haiduc, *Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Part I, John Wiley & Sons, London, New York, 1970, Chapter IV.
7. O. Ruff, K. Albert and E. Geisel, *Chem. Ber.* **38**, 2235 (1905).
8. A. Stock and F. Zeidler, *Chem. Ber.*, **56**, 986 (1923).
9. N. D. Cheronis, *U. S. Patents* 2564674 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 10675 (1951).
10. N. D. Cheronis, *U. S. Patents* 2579416-18 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 2850 (1952).
11. D. Ya. Zhinkin, G. N. Malnova, Zh. V. Gorislavskaya and K. K. Popkov, *Zhur. Obsch. Khim.* **37**, 2124 (1967).
12. L. Tansjo, *Acta Chim. Scand.*, **14**, 2097 (1960).
13. K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev and V. M. Kotov, *Zhur. Obsch. Khim.*, **34**, 2176 (1965).
14. K. A. Andrianov and G. V. Kotrelev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1966**, 472.
15. K. A. Andrianov and G. V. Kotrelev, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 217 (1967).
16. J. R. Van Wazer and K. Moedritzer, *Angew. Chem.*, **78**, 401 (1966).
17. J. R. Van Wazer, in vol. *Inorganic Polymers*, Ed. by F.G.A. Stone and W. A. G. Graham, Academic Press, New York, London, 1962, p. 28.
18. V. Bazant, V. Chvalovsky and J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Vol. II/1, Publishing House of Czechoslovak Academy of the Sciences, Prague, 1965.

AMONOLIZA ORGANOTRICHLORSILANILOR

(Rezumat)

S-a urmărit amonoliza unor organotrichlorosilani, RSiCl_3 ($R = n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, iso-Bu , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$). În toate cazurile produsul de reacție este un sistem nestabil, care suferă o evoluție continuă, cu degajare de amoniac, rezultat dintr-o reacție de policondensare (2) a produsului primar de amonoliză. Această comportare este explicată prin transformarea moleculelor neso $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$ (n) succesiv în grupe e , m și b (vezi textul), având drept rezultat final formarea unui polimer reticulat (b)_x, prin intermediul unor molecule liniare $e(m)_n e$ și ciclice (m)_n. S-au studiat proprietățile termice ale polimerilor obținuți.

АММОНОЛИЗ ОРГАНОТРИХЛОРСИЛАНОВ

(Резюме)

Исследован аммонолиз некоторых органотрихлорсиланов, RSiCl_3 ($R = n\text{-пропил}$, $n\text{-бутил}$, изо-бутил , $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$). Во всех случаях продуктом реакции является неустойчивая система, которая претерпевает дальнейшие превращения с выделением аммиака, за счет реакции поликонденсации (2) первичного продукта аммонолиза. Это явление объясняется превращением незо-молекул $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$ (n), последовательно в группы e , m и b (см. текст), в результате чего образуется сшитый полимер (b)_x, посредством линейных $e(m)_n e$ и циклических (m)_n молекул. Исследованы термические свойства полученных полимеров.

CALCULATION OF IONIC EQUILIBRIA BY MEANS OF TRANSFORMED QUANTITIES (I)

Transformation of quadratic equations

CSABA MUZSNAY

1. Introduction. The recent progress of both theoretical and applied analytical chemistry reveals the necessity of the exact treatment of equilibria, the exact knowledge of the errors, respectively, that appear following the approximations made.

The tendency of an exact treatment of equilibria is reflected in numerous papers [e.g. 1–8 and 15–24], as well as in a series of handbooks recently appeared [e.g. 9–14].

In the following pages a new solution of the simplest equilibrium problems, expressed by quadratic equations will be given. Exact criteria are established for the following cases: a) when the solution of the quadratic equation can be reduced to the solution of a first degree equation (linear approximation), b) when the solution of the quadratic equation can be reduced to the solution of a quadratic equation, with no first degree term (quadratic approximation), c) when the quadratic equation can not be solved using approximations.

From the point of view of mathematics, the different equilibria (acid base, solubility, complexation, etc. equilibria in aqueous or nonaqueous media, respectively) do not differ essentially. The differences are determined by a) the number of the simultaneous equilibria, b) the degree of the equation to be solved, c) the possibility of solving these equations with or without approximations.

2. Treatment of a single dissociation equilibrium. Transformation of the quadratic equation. Let us consider the dissociation of the mononuclear combination RA_n . The first step of dissociation can be expressed by the following equilibrium:



where R represents the anion of an acid, the cation of a base or the central ion of a complex, A is a monodentat ligand, n represents the basicity of the acid, the acidity of the base or, the coordination number of the complex ion, respectively.

The equilibrium (1) is characterized by the thermodynamic equilibrium constant K_0 (ionization constant, dissociation or instability constant, respectively), defined by the expression:

$$K_0 = \frac{[A][RA_{n-1}]}{[RA_n]} \frac{f_A \cdot f_{RA_{n-1}}}{f_{RA_n}} \quad (2)$$

It is convenient to combine the activity coefficient factor in (2) with K_0 to give an apparent equilibrium constant K :

$$K = K_0 \frac{f_{RA}}{f_A \cdot f_{RA_{n-1}}} = \frac{[A][RA_{n-1}]}{[RA_n]} \quad (3)$$

Using concentrations instead of activities $K = K_0$. If no further dissociations will be considered, the following relations are valid:

$$[A] = [AR_{n-1}] = C \quad (4)$$

$$[RA_n] = C_0 - [A] = C_0 - C \quad (5)$$

where C_0 (mol/l) is the initial, analytical concentration of the mononuclear combination RA_n and C (mol/l) is the equilibrium concentration of the resulting species.

Taking into account relations (4) and (5) the equation (3) can be written in the form of the following quadratic equation:

$$C^2 + KC - KC_0 = 0 \quad (6)$$

from where:

$$C = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2} \quad (7)$$

A simple transformation method for equation (6) is presented here. This equation can be brought in a more adequate form for obtaining numerical values of C either graphically or by means of numerical tables, allowing at the same time the choice of adequate approximation methods. Multiplying equation (6) by $1/K^2$ and introducing the following notations:

$$C/K = T \quad (8)$$

and

$$C_0/K = \tau \quad (9)$$

respectively, we obtain the equation:

$$T^2 + T = \tau \quad (10)$$

T and τ are dimensionless quantities and they will be termed as *transformed concentration* (T) and *transformed constant* (τ), respectively. The use of dimensionless quantities offers the following advantages [25, 26]; 1) an easier generalization, 2) reduction of the number of variables (e.g. instead of three variables $-C, K, C_0$ — remain only two $-T$ and τ —), 3) the mathematical treatment of the experimental data is simplified.

3. The solving of the transformed equation. The coefficients of equation (10) being equal with unity and not being influenced by the coefficients of equation (6), it is convenient to calculate the values of the function $y = T^2 + T$ for different values of T , and to represent grafically or tabulate respectively, these values. Eq. (10) is solved graphically in the usual way (fig. 1), by plotting the function $y = T^2 + T$ (curve "a" of the figure 1) and intersecting the obtained parabola with

the straight line $y = \tau$ (curve "b" of the fig. 1.). The values of T , corresponding to the points of intersection, represent the roots of the transformed equation. It can be observed that *all real roots of the quadratic transformed equations are placed on a single curve*. This parabola has the minimum at $T = -1/2$ and $\tau = -1/4$, respectively. At $T = -1$ and 0 respectively, we have $\tau = 0$ (the curve $y = T^2 + T$ intersects the abscissa). It is sufficient that both the graphical representation and the tabulation be made only for the first quadrant of the coordinate system, only the positive values of C (or $T > 0$, respectively) have physical meaning in equilibrium calculations.

Knowing T one can calculate the unknown concentration (C) using equation (8).

The function (10) has three distinct domains for positive values of T .

a) If $T \ll 1$, consequently $T^2 \ll T$ and the equation (10) is reduced to the expression :

$$T_{a1} = \tau \quad (11)$$

noting with T_{a1} the value of the T obtained on the basis of linear approximation. From (11), (8) and (9) it follows that :

$$C = C_0 \quad (12)$$

and consequently it is not necessary the solution of equation (6).

The relative error of the calculation is defined by the relationship :

$$\Delta_1 = + \frac{T_{a1} - T_e}{T_e} \quad (13)$$

where T_e is the exact value of T obtained after solving the equation (10).

$$T_e = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\tau}}{2} \quad (14)$$

Substituting in (13) the values of T_{a1} from (11) and (10), respectively one obtains :

$$\Delta_1 = + \frac{T_e^2 + T_e - T_e}{T_e} = + T_e \quad (15)$$

Thus *the relative error is equal to the transformed concentration* (see equation (8)). Consequently, the smaller T_e , the less is the relative error and the linear approximation is admitted.

In which conditions can T^2 be neglected in the presence of T , and when is it permissible to use linear approximation?

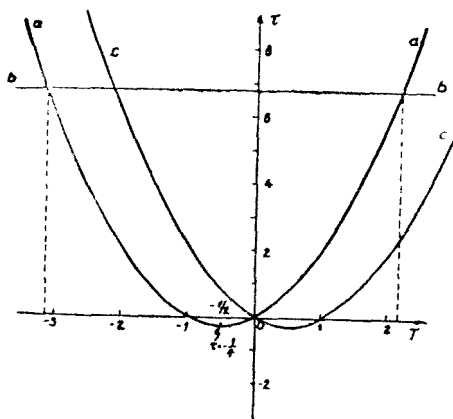


Fig. 1. Graphical solution of equation (10). The curve "a": function $y = T^2 + T$. Curve "c": function: $y = T^2 - T$. Curve "b": function $y = \tau$.

Considering the precision with which the equilibrium constants are determined as well as the precision of the concentration values calculated we attribute to relative percentage error ($\Delta\%$) a value of $\pm 1\%$, namely

$$\Delta \leq 0,01 \quad (16)$$

which is a condition strictly enough [27]. From (10) and (15) we obtain:

$$\tau = \Delta_1^2 + \Delta_1 \quad (17)$$

and on the basis of relations (20) and (21):

$$\tau \leq 10^{-2} \quad (18)$$

Accordingly, the linear approximation is admitted when the value of the transformed constant is not greater than 10^{-2} . In this case, the approximation gives even more exact values than those obtained by solving the equation (10), because at small values of τ considerable calculation errors appear.

Example 1. Calculate the $[H^+]$ in a 10^{-3} molar chromic acid solution ($K_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ mol/l and $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l). Considering only the first ionization step and neglecting the ionization of water we obtain:

$$\tau = C_0/K_1 = 10^{-3}/1,8 \cdot 10^{-1} = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

Because $\tau < 10^{-2}$, from (12) $[H^+] = 10^{-3}$. From (15) and (11) the error will be $\sim 0,55\%$.

b) At great values of T the inequality $T^2 \gg T$ is valid and equation (10) reduces to the form:

$$T_{a2}^2 = \tau \quad (19)$$

or

$$T_{a2} = \sqrt{\tau} \quad (20)$$

respectively, noting with T_{a2} the value of T obtained on the basis of quadratic approximation.

Respectively, from (20), (8) and (9):

$$C = \sqrt{C_0 K} \quad (21)$$

In this case the relative error will be:

$$\Delta_2 = \frac{T_{a2} - T_e}{T_e} \quad (22)$$

From (22) it can be deduced that:

$$\tau = \frac{(1 + \Delta_2)^2}{[(1 + \Delta_2)^2 - 1]^2} \quad (23)$$

respectively

$$\Delta_2 \cong + \frac{1}{2T_{a2}} = \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \quad (24)$$

Considering, that $\Delta_2 \leq 0,01$, from (23) we obtain the inequality:

$$\tau \geq 2525 \quad (25)$$

Accordingly, the quadratical approximation is admitted for values greater than 2500 of the transformed constant. The error of calculation is given by the equation (24). The result expressed through relation (25) is in agreement with that obtained by Meeks [28] in other way.

Example 2. Let us calculate the $[H^+]$ and $[Ac^-]$ of a $1,00 \cdot 10^{-1}$ molar acetic acid solution ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$ mol/l). According to equation (9) $\tau = C_0/K = 10^{-1}/1,75 \cdot 10^{-5} = 5,21 \cdot 10^4$. τ being greater than 2500, the quadratical approximation can be applied and from (21) we obtain $[H^+] = [Ac^-] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-3}$. The error of approximation (according to equation (24)) will be: $\Delta_2\% = 100/2 \sqrt{\tau} = 0,66\%$.

c) The domain for which $10^{-2} \leq \tau \leq 2500$ approximation methods cannot be applied. The complete solution of the transformed quadratic equation (10) is necessary. Graphical or tabular methods are faster than the usual calculation using formula (7). The procedure consists in the calculation of the value of $\tau = C_0/K$ then from this value T is obtained by either graphical or tabular way. Both methods must guarantee an accuracy of minimum $\pm 1\%$. To increase the precision of the graphical representation, the interval of values for τ ($10^{-2} - 2500$) and of T ($10^{-2} - 50$) respectively, was divided in 7 domains (Table 1), each domain being plotted sepa-

Table 1

Intervals of representation of T and τ for the first quadrant of cooordinate system

Limits of interval of representation for T		Limits of interval of representation for τ
$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$	(1)	$1,01 \cdot 10^{-2} - 4,16 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-2} - 11 \cdot 10^{-2}$	(2)	$4,16 \cdot 10^{-2} - 12,21 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-1}$	(3)	$1,1 \cdot 10^{-1} - 5,6 \cdot 10^{-1}$
$4 \cdot 10^{-1} - 11 \cdot 10^{-1}$	(4)	$5,6 \cdot 10^{-1} - 2,31$
1 - 4	(5)	2 - 20
4 - 12	(6)	20 - 150
10 - 50	(7)	110 - 2550

rately (fig. 2a and 2b). The calculation and tabulation of pairs of values $\tau - T$ was accomplished with the computer DACIC I by the Institute of Calculation of the Academia of Science of R.S.R. From the great number of values calculated in this way, some illustrative data are summarized in table 3. It has been proved that the tabular method is more exact than the graphical one.

Example 3. Let us calculate the $[H^+]$ of a 10^{-3} molar formic acid solution ($K = 1,75 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹) The dissociation of water will be neglected.

According to equation (9) $\tau = 10^{-3}/1,75 \cdot 10^{-4} = 5,71$.

I. Graphical method. From curve 5 (fig. 2a) the corresponding value of T is 1,94 and from (8) $[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot 1,94 = 3,39 \cdot 10^{-4}$. Solving equation (6), the exact value is: $[H^+] = 3,40 \cdot 10^{-4}$, therefore the error of the graphical calculation is $-0,15\%$.

II. The tabular method. The tabulated value of T , corresponding to $\tau = 5,71$ is 1,942 (from the table 3). Consequently, $[H^+] = 1,942 \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} = 3,399 \cdot 10^{-4}$. The error of this method is $-0,03\%$.

It must be mentioned that modifying the precision of $\pm 1\%$ admitted, the values of τ which limit the domains a), b) and c) will also change.

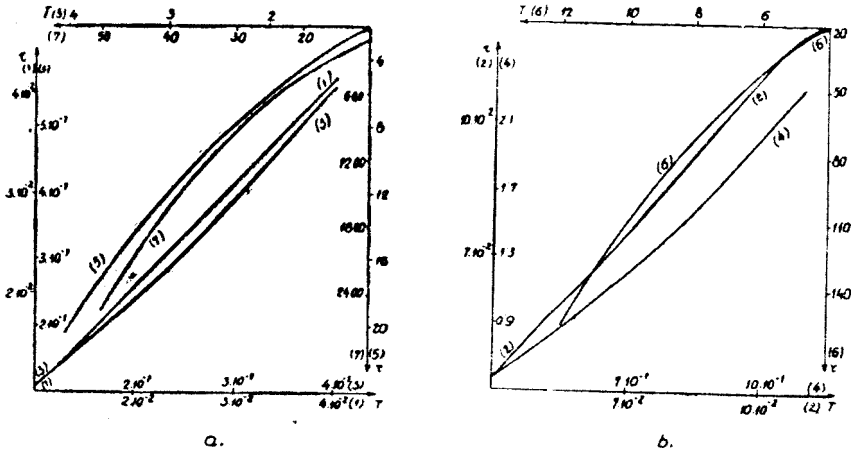


Fig. 2. The function $\tau = f(T)$. The numbers in parentheses on the curves and on the axis of coordinate respectively, correspond to the intervals in table 1. a) Intervals: (1), (3), (5), (7). b) Intervals: (2), (4), (6).

In some cases the transformation of the quadratic equation may give the following forms:

$$T^2 - T = \tau \tag{26}$$

OR

$$T^2 - T = -\tau \tag{27}$$

The plot of the function: $T^2 - T = \tau$ is a parabola with a minimum at $T = 1/2$ and $\tau = 1/4$, respectively. At values of $T = 0$ and 1 , respectively $\tau = 0$. The same parabola (fig. 1, curve "c") is obtained by displacing the curve "a" (fig. 1) with the unity to the right, along the T -axis. It follows, that the positive root (T_2) of eq. (26), for given values of τ , can easily be obtained not only by tabulation or plotting of data in the first quadrant, but also from the positive root (T_1) of eq. (10), using one of the methods suggested, on the basis of the relation:

$$T_2 = 1 + T_1 \tag{28}$$

For positive and for subunitary values of T the transformed constant (τ) from the eq. (26) will have negative values. This special case is expressed by the eq. (27) Graphical representation or the tabulation should be made in the fourth quadrant of the coordinate system. One can state the following:

- 1) If $|\tau| > 1/4$, the eq. (27) has imaginary roots (This case is of no interest to the equilibrium problems),
- 2) If $|\tau| \leq 10^{-2}$, the linear approximation can be used: $T = |\tau|$,
- 3) In the interval $1/4 \gg |\tau| > 10^{-2}$ the use of tabular method is more convenient. To assure a high precision of the graphical representation, values of T and τ are divided into 3 smaller intervals (the table 2 and the fig. 3). The values of $T - \tau$ are tabulated

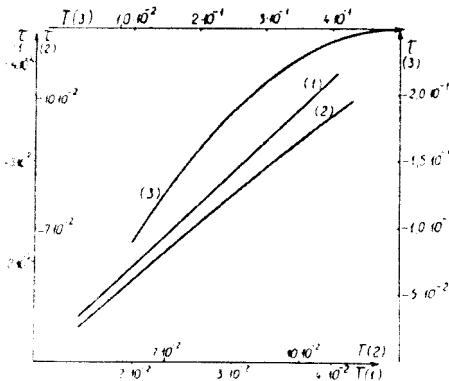


Fig. 3. Plot of function $\tau = f(T)$. The numbers in parentheses, on the curves and on the axis of coordinate, respectively, correspond to the intervals in table 2.

for the interval $1/2 > T > 10^{-2}$. One can observe, that eq. (27) has two positive roots. By means of the indicated methods only root T_I is obtained, T_{II} being calculated on the basis of the relation:

$$T_{II} = 1 - T_I \quad (29)$$

Table 2

Intervals of representation of T and τ for the fourth quadrant of coordinate system

Limits of interval of representation for T		Limits of interval of representation for τ
$10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$	(1)	$-0,99 \cdot 10^{-2} - (-) 3,84 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-2} - 11 \cdot 10^{-2}$	(2)	$-3,84 \cdot 10^{-2} - (-) 9,79 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$	(3)	$-9 \cdot 10^{-1} - (-) 2,5 \cdot 10^{-1}$

Equations (10), (26) and (27) were obtained transforming the initial equations with positive quantities. When transformations are made using negative quantities too, a single transformed form results, which is expressed by equation (10). In order to calculate the positive root of the initial (nontransformed) equation, the sign of the transformed roots must be considered, as well as the relation existing between them, and the fact that the transformation relation will have a little different form as compared to eq. (8).

4. The calculation of logarithmic quantities with the aid of the transformed quantities. The knowledge of numerical values of pC ($= -\log C$) and pC_0 ($= -\log C_0$) respectively is at least as important in analytical chemistry as the knowledge of the nonlogarithmic ones. Logarithmic quantities are more accessible for graphical representations at the same time being more intuitive.

The relations $pT = f(p\tau)$ and $pC = f(pC_0, pK)$. On the basis of relation (7), after logarithmation and introduction of the operator $pX = -\log X$, we obtain:

$$pC = pK + pT \quad (30)$$

In order to calculate pC , the value of pT defined through eq. (14) must be known.

$$pT = -\log 1/2 (-1 + \sqrt{1 + 4\tau}) \quad (31)$$

The calculation of pT with the aid of eq. (31) is laborious. This can be simplified using linear, or quadratic approximations, respectively, or the graphical-tabular methods.

Taking into account the values of τ or those of $p\tau$ respectively, the following relationships hold:

a) When $\tau \leq 10^{-2}$ and $p\tau \geq 2$, respectively, on the basis of equalities (11) and (12) the following relations can be obtained:

$$pT_{a1} = p\tau \quad (32)$$

$$pC = pC_0 \quad (33)$$

b) When $\tau \geq 2500$ and $p\tau \leq -3.400$, respectively, on the basis of the equalities (20) and (21) the following expressions can be obtained:

$$pT_{a2} = -\log \sqrt{\tau} = 1/2p\tau \quad (34)$$

$$pC = 1/2p\tau + pK \quad (35)$$

$$pC = (pC_0 + pK) 1/2 \quad (36)$$

c) When $10^{-2} < \tau < 2500$ and $-3.400 < p\tau < 2.000$, respectively, the value of pT is expressed by (31) which cannot be logarithmated directly. In this case, the use of methods indicated in section 3 c) appears more advantageous. For calculations besides the values of τ and T , the values of $p\tau$ and pT have been also tabulated. Some illustrative data are given in table 3.

Table 3

Some pairs of values (logarithmic and nonlogarithmic) of transformed quantities

$\tau = T^2 + T$	T	$p\tau = -\log \tau$	$pT = -\log T$
1	2	3	4
0,01020	0,01010	1,99133	1,99568
0,01030	0,01020	1,98699	1,99140
0,01041	0,01030	1,98271	1,98716
0,01051	0,01040	1,98747	1,98297
0,01061	0,01050	1,97428	1,97881
0,01071	0,01060	1,97012	1,97469
0,01081	0,01070	1,96599	1,97062
0,01092	0,01080	1,96191	1,96658
0,01102	0,01090	1,95786	1,96257
0,01112	0,01100	1,95386	1,95861
0,01122	0,01110	1,94988	1,95468
0,01133	0,01120	1,94595	1,95078
⋮	⋮	⋮	⋮
1,96117	0,9870	- 0,29252	0,00568
1,97905	0,9930	- 0,29646	0,00305
1,99700	0,9990	- 0,30038	0,00043
2,01502	1,0050	- 0,30428	- 0,00217
2,03312	1,0160	- 0,30816	- 0,00475
2,05129	1,0170	- 0,31203	- 0,00732
2,06953	1,0230	- 0,31587	- 0,00988
2,08784	1,0290	- 0,31970	- 0,01242
⋮	⋮	⋮	⋮
5,5581	1,9100	- 0,74493	- 0,28103
5,6064	1,9200	- 0,74868	- 0,28330
5,6549	1,9300	- 0,75242	- 0,28556
5,7036	1,9400	- 0,75615	- 0,28780
5,7525	1,9500	- 0,75986	- 0,29003
5,8016	1,9600	- 0,76355	- 0,29226
5,8509	1,9700	- 0,76722	- 0,29447
5,9004	1,9800	- 0,77088	- 0,29667
⋮	⋮	⋮	⋮
2510	49,60	- 3,39962	- 1,69373
2530	49,80	- 3,40309	- 1,69723
2550	50,00	- 3,40654	- 1,69897

It was established that, using logarithmic quantities, the graphical and tabular methods are faster than the usual calculation methods. Relative to the tabular method, it is more convenient than the graphical, assuring at the same time a higher precision.

Fig. 4 represents the function $p\tau = f(pT)$ — eqs. (10) or (31) — in the interval $-6 < p\tau < +6$. When $p\tau < 2.000$ or $p\tau < -3.400$ the function becomes linear. Nevertheless the two straight lines have different slopes.

The relation $pT = f(\text{arcsh } \tau)$. It is well known, that the solution of the quadratic equation can also be expressed in a logarithmic form by hyperbolic functions (e.g. $\sinh x$, $\cosh x$) or rather by the inverse of these (e.g. $\text{arcsh } x$, $\text{arccsh } x$).

For this purpose eq. (14) is rewritten in the following form:

$$T_e = \sqrt{\tau} \left(\frac{-1}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\frac{1}{4\tau} + 1} \right) \tag{37}$$

Logarithmating this expression one gets:

$$-\log T_e = -1/2 \log \tau - \frac{\ln}{2.3026} \left(\frac{-1}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\frac{1}{4\tau} + 1} \right) \tag{38}$$

$\ln \left(\frac{-1}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\frac{1}{4\tau} + 1} \right)$ being equal to $\text{arcsh } -1/2\sqrt{\tau} = -\text{arcsh } 1/2\sqrt{\tau}$, after substitution eq. (38) yields:

$$pT_e = \frac{p\tau}{2} + \frac{1}{2.3026} \text{arcsh } \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \tag{39}$$

Considering eq. (30) the following expression results for pC :

$$pC = \frac{p\tau}{2} + pK + \frac{1}{2.3026} \text{arcsh } \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \tag{40}$$

Equation (39) can be solved in graphical or tabular way too. The procedure consists of tabulation or graphical representation (fig. 5) of function $\frac{1}{2.3026} \text{arcsh } \frac{1}{2\sqrt{\tau}}$ in the interval: $10^{-2} < 1/2\sqrt{\tau} < 5$. The sharp variation of pT (fig. 5) at very small values of $\text{arcsh } \frac{1}{2\sqrt{\tau}}$ is to be observed.

This hyperbolic function has also found application in acid-base equilibria calculations [29] and has proved advantageous in obtaining numerical values of the function $p\tau = f(pT)$, particularly in its nonlinear domain.

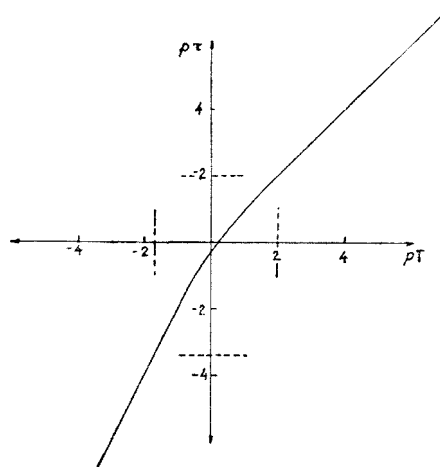


Fig. 4. Plot of function $p\tau = f(pT)$ for positive values of T and τ , respectively (from data in table 4). Dotted lines indicate the intervals in which the use of graphical or tabular method is advantageous.

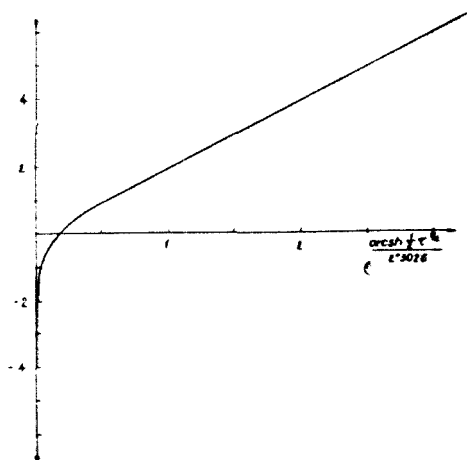


Fig. 5. Plot of function $pT_e = f\left(\operatorname{arsch} \frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right)$; (from data in table 4).

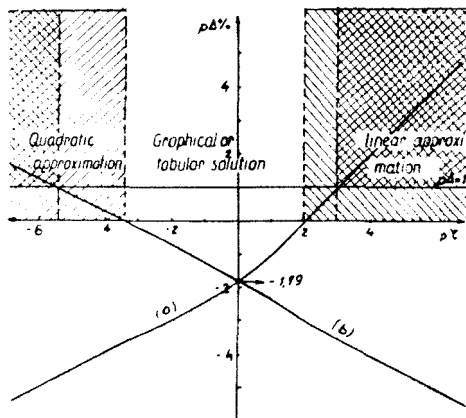


Fig. 6. Plot of function $p\Delta_2\% = f(pT)$. Curve a) linear approximation. Curve b) quadratic approximation.

Example 4. Calculate the pH of a $1.00 \cdot 10^{-3}$ molar formic acid solution ($K = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $pK = 3.75$, respectively) without taking into account, the influence of the ions of water on the equilibrium: $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$.

Solution I. On the basis of relation (40) the knowledge of pK , $p\tau$, and $\operatorname{arsch} \frac{1}{2\sqrt{\tau}}$, respectively, is necessary. From example 3; $\tau = 5.71$ and $p\tau = pC_0 - pK = 3.000 - 3.757 = -0.757$.

From mathematical tables [e.g. 30]: $\frac{1}{2.3026} \operatorname{arsch} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} = \frac{1}{2.3026} \operatorname{arsch} 0.309 = 0.0903$. Introducing these values in (40), we obtain:

$$\text{pH} = -0.757/2 + 3.757 + 0.0903 = 3.469$$

Accordingly, the previous calculation of C is not necessary, neither its subsequent logarithmation.

Solution II. First one calculates τ (see example 3) then pT from table 3. Thus we have: $T = 1.94$, $pT = -0.288$. On the basis of relation: $\text{pH} = pT + pK$ we obtain $\text{pH} = 3.469$ which agrees well with the value obtained using function $\operatorname{arsch} \frac{1}{2\sqrt{\tau}}$. From example 3, $[\text{H}^+] = 3.40 \cdot 10^{-4}$ and $\text{pH} = 3.469$.

From these exemplifications one can see that the simplest and the fastest method is that which utilizes tabulated values of $pT - p\tau$.

The relations $p\Delta_1 = f(p\tau)$ and $p\Delta_2 = f(p\tau)$. The calculation error of the linear or quadratical approximation methods depends on the value of τ , according to equations (17) or (23).

Graphical representation of the logarithmic form of functions $-p\Delta_1 = f(p\tau)$ and $p\Delta_2 = f(p\tau)$, respectively — offers a more general picture about the errors of these approximation methods than the non logarithmic forms — expressed by eq. (17) and (23), respectively.

Two methods can be used for logarithmic plottings:

I. One calculates a set of pairs of values for $p\tau - p\Delta_1\%$ and for $p\tau - p\Delta_2\%$, respectively (table 4), then both functions are represented in a single coordinate system (fig. 6). Both approximation methods (linear or quadratic) give considerable

rable errors ($p\Delta\% < 0$) in the interval: $-3.400 < p\tau < 2.000$ (fig. 6). Accordingly, the use of tabular or graphical method is recommended. When $p\tau = 0$ ($\tau = 1$), the errors of these approximation methods become equal, $p\Delta_1\% = p\Delta_2\% = -1.791$, or $\Delta_1\% = \Delta_2\% = 61.8\%$, respectively. The function $p\Delta_1 = f(p\tau)$ (curve "a" on Fig. 6) is identical with function $pT = f(p\tau)$, therefore it becomes linear for values of $p\tau$ greater than 2. The function $p\Delta_2\% = f(p\tau)$ (curve "b" on Fig. 6) is practically also linear for values of $p\tau$ smaller than -3.400 .

Exemplification (nr. 5) relating the use of curves plotted in Fig. 6:

a) When the admitted relative error of calculation is 1%, then we have $p\Delta_1\% = 0$ and $p\Delta_2\% = 0$ respectively. Accordingly, a certain approximation is justified only when $p\Delta_1\%$ or $p\Delta_2\%$ have positive values (curves "a" and "b", respectively are situated above axis $p\tau$). The conditions of approximative calculations are fulfilled in the shaded domains in Fig. 6.

b) When the calculations require greater accuracy ($\Delta\% \leq 0.1\%$) then it is always necessary that the negative error exponents be greater than unity ($p\Delta\% > 1$). The linear, or quadratic approximations, respectively are justified only for those values of $p\tau$ for which curves "a" and "b", respectively in Fig. 6, are situated above the straight line $p\Delta\% = 1$. The interval of $p\tau$, for which the tabular or graphical solving is recommended, is extended for the limits $-5.400 > p\tau > 3.000$. The conditions, for approximative calculations with a precision greater than 0.1% ($p\Delta\% > 1$) are fulfilled in the doubly shaded domains. For any other values of $p\Delta\%$, the limiting nodes of $p\tau$ can be determined graphically by parallel displacement of the $p\tau$ - axis upright to the given value of $p\Delta\%$. The points of intersections with curves "a" or "b" respectively, give the nodes.

II. On the basis of relations (17) and (23), respectively, the negative error-exponents $p\Delta_1$, and $p\Delta_2$, respectively, can be expressed by means of function $\text{arcs}h k$ (where k is a multiplying factor). Since function $p\Delta_1\% = f(p\tau)$ - eq. (17) - is similar to function $pT = f(p\tau)$ according to eq. (39), the following relation is valid:

$$p\Delta_1 = p\tau/2 + \frac{1}{2.3026} \text{arcs}h \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \tag{41}$$

The expression of $p\Delta_2$ is obtained from eq. (23) in the same way as pT , from eq. (10). The following quadratical equation is obtained:

$$\Delta_2^2 + \Delta_2 \left(\frac{2(\sqrt{\tau} - 1)}{\sqrt{\tau}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\tau}} = 0 \tag{42}$$

The roots of this equation can be expressed in the following manner:

$$\Delta_2 = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \left(-\frac{2\sqrt{\tau} - 1}{2\sqrt[4]{\tau}} + \sqrt{\left(\frac{2\sqrt{\tau} - 1}{2\sqrt[4]{\tau}} \right)^2 + 1} \right) \tag{43}$$

The ultimate relation is obtained after hyperbolic transformation ($\text{sh}y = \frac{2\tau^{1/2} - 1}{2\tau^{1/4}}$)

$$p\Delta_2 = \frac{-p\tau}{4} + \text{arcs}h \frac{2\sqrt{\tau} - 1}{2\sqrt[4]{\tau}} \tag{44}$$

The calculation of $p\Delta_1$ or $p\Delta_2$, by means of relations (41) and (44) is more difficult than using method I.

*

Data for the calculation of C , pC , C_0 , and pC_0 , respectively:

Method of solution	Quantities: unknown: T, C, Δ	$pT, pC, p\Delta$	τ, C_0, Δ	$p\tau, pC_0, p\Delta$
	known: τ	$p\tau$	T	pT
Linear approximation	$\tau \leq 10^{-2}$ $T = \tau$ $C = C_0$ $\Delta_1 = \tau$	$p\tau \geq 2$ $pT = p\tau$ $pC = pC_0$ $p\Delta_1 = p\tau$	$T \leq 10^{-2}$ $\tau = T$ $C_0 = C$ $\Delta_1 = T_e$	$pT \geq 2$ $p\tau = pT$ $pC_0 = pC$ $p\Delta_1 = pT_e$
Graphical or tabular solution	$10^{-2} < \tau < 2500$ $T^2 + T = \tau$ $C = T \cdot K$	$-3.40 > p\tau > 2.00$ $pT = f\left(\operatorname{arcsh} \frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right)$ $pC = pT + pK$	$10^{-2} < T < 50$ $\tau = T^2 + T$ $C_0 = K \cdot \tau$	$2 > pT > -1.70$ $p\tau = pT + p(T+1)$ $= p(T_1) + p(T_1)$ $pC_0 = pK + p\tau$
	The value of Δ is determined from the precision of plotting, and tabulating, respectively.			
Quadratic approximation	$\tau \geq 2500$ $T = \sqrt{\tau}$ $C = \sqrt{C_0 K}$ $\Delta_2 = 1/2 \sqrt{\tau}$	$p\tau \leq -3.40$ $pT = \frac{1}{2} p\tau$ $pC = \frac{1}{2} (pC_0 + pK)$ $p\Delta_2 = 0.30 - \frac{1}{2} p\tau$	$T \geq 50$ $\tau = T^2$ $C_0 = C^2/K$ $\Delta_2 = 1/2 T$	$pT \leq -1.70$ $p\tau = 2pT$ $pC_0 = 2pC - pK$ $p\Delta_2 = 0.30 - pT$

In conclusion, it can be pointed out, that the transformation of quadratic equations in form of equation (10), allows a uniform treatment of the corresponding equilibria. The method suggested is advantageous with regard to the solution of these equations as well as the estimation of the errors committed by approximations. The transformed equation (10) is dimensionless which has advantages in the calculation of the logarithmic (pC , pC_0), and nonlogarithmic quantities (C , C_0) respectively.

The data relating the different calculation methods are summarized in table nr.4. The application of the relations deduced for given equilibrium constitutes the subject of the following paper. The solution of more complex equilibrium problems, expressed by equations of higher degree than II, is under investigation.

*

The author wishes to thank Dr. L á s z l ó K é k e d y for his beneficial suggestions, encouragement and helpful discussions.

(Received April 15, 1970)

Table 4

by means of transformed quantities. Basic relations

Some numerical values of transformed quantities

τ	T	$p\tau$	pT	$\frac{1}{2\sqrt{\tau}}$	$pT - \frac{1}{2}p\tau$	$\Delta_1\%$	$\Delta_2\%$	$p\Delta_1\%$	$p\Delta_2\%$
10^{-6}	10^{-6}	6.000	6.000	500.0	3.000	10^{-4}	$9.99 \cdot 10^4$	4.000	-5.00
10^{-4}	10^{-4}	4.000	4.000	50.00	2.000	10^{-2}	$9.8 \cdot 10^3$	2.000	-3.99
10^{-2}	10^{-4}	2.000	2.000	5.000	1.002	10^{-1}	$9.1 \cdot 10^2$	0.000	-2.96
0.11	10^{-1}	0.959	1.000	1.582	0.522	10^1	229.0	-1.000	-2.36
2.00	10^0	-0.301	0.000	0.350	0.151	10^2	41.40	-2.000	-1.62
110	10^1	-2.041	-1.000	0.048	0.021	10^3	4.900	-3.000	-0.68
2550	50	-3.407	-1.699	0.009	0.004	5000	1.000	-3.699	0.00
10100	10^2	-4.004	-2.000	0.005	0.002	10^4	0.497	-4.000	0.80
10^6	10^3	-6.000	-3.000	0.000	0.000	10^5	0.050	-5.000	1.30

REFERENCES

1. V. P. Vasilev, Zhur. analit. Khim., **21**, 1010 (1966).
2. C. Ropars and R. Yiovy, Bull. Soc. Chim. France, **1966**, 3637.
3. L. G. Sillen, Acta Chem., Scand., **18**, 1085 (1964).
4. S. Tobias and M. Yatsuda, Inorg. Chem., **2**, 1307 (1963).
5. D. D. Perrin, Nature, **206**, Nr. 4980, 170 (1965).
6. D. D. Perrin, and I. G. Sayce, Talanta, **14**, 833 (1967).
7. A. I. Bard and D. M. King, J. Chem., Educ., **42**, (3) 127 (1965).
8. C. W. Childs, P. S. Hallman and D. D. Perrin, Talanta, **16**, 119 (1969).
9. J. E. Ricci *Hydrogen ion Concentration, New Concepts in a Systematic Treatment*. Princeton Univ. Press, Princeton, 1952.
10. N. P. Komar, *Osnovi Khachestvennogo Khimicheskogo analiza*. Izd. Kharkovskogo Univ. Kharkov, 1955.
11. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă, Volumetrie*. Ediția IV-a. Editura Didactică și Pedagogică, București, 1964.
12. H. A. Laitinen, *Chemical Analysis. An Advanced Text and References*. MacGraw-Hill Book Comp. Inc. New York, 1960.
13. I. N. Butler *Ionic Equilibrium, A Mathematical Approach*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading, Massachusetts. Palo Alto, London, 1964.
14. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*. Interscience Publishers New York-London, 1963.
15. A. Ringbom, J. Chem. Educ. **35**, 282 (1958).

16. H. Freiser, *Allg. Prakt. Chem.* **17**, 697 (1966).
17. L. Meites and J. Goldman, *Analyt. Chim. Acta.*, **29**, 472 (1963), **30**, 28 (1964); **30**, 200 (1964).
18. L. Meites and T. Meites, *Analyt. Chim. Acta.*, **37**, 1 (1967).
19. I. Butcher and Q. Fernando, *Analyt. Chim. Acta.*, **36**, 65 (1966); *J. Chem. Educ.*, **43**, 546 (1966).
20. C. Liteanu *Rev. Chim. Acad. R.P.R.* **7**, 291 (1962).
21. C. Liteanu and M. Mioşcu *Z. analyt. Chem.* **231**, (5) 349–56 (1967).
22. I. Crişan and C. Liteanu, *Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem.*, **IX** (1), 70. (1964).
23. I. Zsakó, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj.* **6**, 121 (1955), **9**, 67 (1958); **10**, 79 (1959); **10**, 97 (1959); *Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem.*, **V** (2), 13 (1960).
24. E. Bishop, *Analyt. Chim. Acta.* **21**, 493 (1959), **22**, 16 (1960), **22**, 101 (1960) **22**, 205 (1960); **28**, 299 (1963).
25. I. Horváth, *Energia és Atomtechnika*, **20**, 328 (1967).
26. H. M. Emanuel and D. G. Knorre, *Khurs khimicheskii kinetiki*, Gos. Izdat. Viss. Skola, Moskva, 1962, p. 175 and 264.
27. I. N. Butler *Ionic Equilibrium, A. Mathematical Approach* Addison-Wesley Publishing Company Inc. Reading, Massachusetts, Palo Alto London, 1964, p. 55–62.
28. F. R. Meeks, *J. Chem. Educ.* **43**, 447 (1966).
29. I. E. Ricci *Hydrogen ion Concentration. New Concepts in a Systematic Treatment*. Princeton Univ. Press. Princeton, 1952, p. 76–78.
30. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. Edited by M. Abramowitz, and I. A. Stegun, Dover Public, Inc. New York, 1956, p. 221.

CALCULE DE ECHILIBRE IONICE PRIN INTERMEDIUL MĂRIMILOR TRANSFORMATE (I)

Transformarea ecuației de gradul doi

(R e z u m a t)

Concentrațiile de echilibru ale ionilor participanți la un echilibru simplu se pot calcula prin rezolvarea unei ecuații de gradul doi. În lucrare se prezintă o metodă de transformare a ecuației generale de gradul doi într-o ecuație de forma $\tau = T^2 + T$ în care mărimile transformate τ și T sînt adimensionale. Transformarea propusă permite o tratare matematică mai generală a echilibrelor respective, precum și calcularea pe o cale simplă a concentrațiilor de echilibru și a mărimilor logaritmice corespunzătoare. S-au precizat criteriile exacte cînd în calcule se pot aplica metode de aproximare (lineară și quadratică). Totodată s-au evaluat erorile de calcul comise în cursul acestor aproximări. Pentru cazurile cînd nu se pot aplica calcule prin aproximări, se prezintă rezolvarea exactă a ecuației prin metoda grafică, respectiv tabelară.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ЧЕРЕЗ ПОСРЕДСТВО ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ВЕЛИЧИН (I)

Преобразование уравнения второй степени

(Р е з ю м е)

Равновесные концентрации ионов, участвующих в простом равновесии, можно вычислить путём решения уравнения второй степени. В работе даётся метод преобразования общего уравнения второй степени в уравнение вида $\tau = T^2 + T$, в котором преобразованные величины τ и T являются безразмерными. Предлагаемое преобразование позволяет более общую математическую трактовку соответствующих равновесий, а также вычисление простым способом равновесных концентраций и соответствующих логарифмических величин. Даются точные критерии, когда при вычислениях можно применять методы приближения (линейного и квадратичного). Одновременно автор оценил погрешности вычисления, совершённые в течение этих приближений. Для случаев, когда нельзя применить вычисления посредством приближений, автор даёт точное решение уравнения графическим, соответственно табельным методом.

DESPRE ACRIDONE (XXXVIII)

Condensarea 2,4-dinitrobenzalhidei cu dimetileterul hidrochinonei
în prezența acidului polifosforic

de

MARIA IONESCU și IONEL HOPÂRTEAN

Într-o lucrare anterioară [1], am arătat că prin condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul hidrochinonei în prezența acidului sulfuric se formează 6-nitro-2',5'-dimetoxi-C-fenilantranilul (I).

Din cauză că acidul sulfuric concentrat poate da cu ușurință o serie de reacții secundare ca sulfonarea produșilor de plecare, hidroliza grupărilor O-alkil, s-a pus problema alegerii unui catalizator acid mai puțin agresiv decât acidul sulfuric, dar care totodată să fie un bun agent de condensare.

Acidul polifosforic este utilizat pe o scară largă în chimia organică [2], drept catalizator acid în reacții de condensare, ciclizare, deshidratare, hidroliză etc., fiind un reactiv blând și care nu dă reacții secundare. Datorită acestor proprietăți, utilizarea acidului polifosforic în locul acidului sulfuric sau clorhidric este preferată în cazul multor condensări.

Având în vedere faptul că acidul polifosforic a mai fost folosit ca agent de condensare în reacția Tănăsescu [3, 4], am încercat condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul hidrochinonei, în mediu de acid polifosforic. Ca produs principal am obținut 6-nitro-2',5'-dimetoxi-C-fenilantranilul (I).

Pentru stabilirea condițiilor optime de reacție, s-a întreprins un studiu sistematic referitor la influența diferiților factori ca: temperatură, timp de reacție, cantitatea de acid polifosforic, asupra randamentului în antranilul (I).

Tabel 1

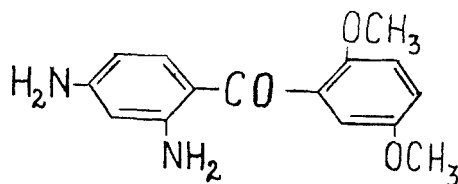
2,4-D.N.B.	D.M.E.H.	A.P.F.	Temp.	Timp	C. de S.	Randament
g	g	ml	°C	ore	g	%
1	2,10	4	80	4	0,2	13,0
1	2,10	6	80	4	0,18	11,7
1	2,10	4	80	6	0,26	16,9
1	2,10	4	80	8	0,32	21,6
1	2,10	4	80	12	0,3	19,6
1	2,10	4	100	4	0,2	13,0

2,4-D.N.B. = 2,4-dinitro-benzaldehidă, D.M.E.H. = dimetileterul hidrochinonei, A.P.F. = acidul polifosforic, C. de S. = cantitatea de substanță obținută.

Astfel s-a stabilit (tabelul 1) că reacția decurge cu randamente mai bune, lucrînd cu un raport molar 1:3 între 2,4-dinitro-benzaldehidă și dimetileterul hidrochinonei, încălzind amestecul de reacție în etuvă, la temperatura de 80°, timp de 8 ore.

Dovada formării antranilului (I) este aceea că la încălzire se izomerizează, [1], la 6-nitro-1,4-dimetoxiacridona (II), care este identică cu acridona obținută prin sinteză Ullmann, prin ciclizarea acidului (III) cu acid polifosforic.

Ciclul izoxazolic al antranilului (I) se poate deschide pe cale reductivă cu formarea 2,4-diamino-2',5'-dimetoxibenzofenonei (V).



(V)

Reducerea s-a efectuat cu pulbere de zinc în soluție alcoolică apoasă în prezența clorurii de calciu [5-6]. Benzofenona (V) topește la 183-4°, iar prin tratare cu clorură de benzoil în mediu alcalin s-a obținut dibenzoilderivatul care are punct de topire 226-7°.

Partea experimentală. Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul hidrochinonei în prezența acidului polifosforic.

a) Într-un flacon cu dop rodat se introduc un gram de 2,4-D.N.B., 4 ml. A.P.F. (85% P₂O₅), 2,10 g. D.M.E.H. Amestecul de reacție se încălzește timp de 8 ore la 80° în etuvă, agitînd cît mai des posibil. În timpul reacției culoarea amestecului se închide. După terminarea reacției, peste amestecul răcit se adaugă 200 ml apă, cînd precipită o substanță de culoare galben-murdar. Precipitatul se filtrează și se spală cu multă apă, pentru îndepărtarea excesului de A.P.F. Produsul brut se antrenează cu vapori de apă pentru îndepărtarea D.M.E.H. nereacționat. Substanța se filtrează, se usucă și se refluxează cu 2 x 100 ml benzină (p.f. 70-100°) pentru îndepărtarea 2,4-D.N.B. nereacționate. Substanța care rămîne după extracția cu benzen se recrystalizează din acid acetic glacial, din care se separă cristale aciculare de culoare galbenă, p.t. 213-214°. Substanța este insolubilă în apă, greu solubilă în alcool, cloroform, benzen, eter, ușor solubilă în dioxan și acid acetic glacial la cald.

b) Experiența a fost repetată cu cantități identice și în condiții identice, cu deosebirea că amestecul de reacție s-a prelucrat astfel: după terminarea reacției și spălarea produsului rezultat cu multă apă, se filtrează și se usucă. În continuare produsul brut se macerează cu eter în care substanțele de plecare sînt foarte solubile, ceea ce permite îndepărtarea lor. Substanța rămasă după filtrare și uscare se recrystalizează din acid acetic glacial, din care se separă cristale aciculare de culoare galbenă, p.t. 213-214°, care s-au dovedit a fi antranilul (I).

C₁₅H₁₂N₂O₅ (300,3) calculat C 59,99 H 4,02 N 9,33
găsit C 69,17 H 4,23 N 9,50

Din soluția acetică după 24 ore mai depune o substanță de culoare galbenă, care după recrystalizare din etanol 96% are p.t. 146-147°, a cărei structură urmează să o stabilim.

2,4-Diamino-2',5'-dimetoxibenzofenona (V). 0,2 g Antranil (I) se introduc în 10 ml etanol 96%, se adaugă 15 ml apă fierbinte, 0,2 g clorură de calciu cristalizată și 2 g pulbere de zinc. Amestecul de reacție se refluxează timp de 3 ore, sub agitare puternică. În timpul fierberii se observă o schimbare de culoare a amestecului de reacție de la galben la incolor. Soluția caldă se filtrează, iar la rece depune o substanță incoloră, care se recrystalizează din etanol 96%, p.t. 183-4°.

C₁₅H₁₆N₂O₃ (272,3) calculat C 66,16 H 5,92 N 10,28
găsit C 66,30 H 5,98 N 10,07

2,4-Dibenzoilamino-2',5'-dimetoxibenzofenonă (VI). Se suspendă 0,1 g benzofenonă (V) în 20 ml hidroxid de sodiu 10%, se adaugă 0,3 ml clorură de benzoil sub agitare continuă. Se continuă agitarea încă 2 ore. Se obține un produs cleios; se decantează soluția și se macerează cu acetonă. Substanța obținută după filtrare și uscare se recristalizează din etanol, 96%, p. t. 226–7°.

$C_{22}H_{24}N_2O_5$ (480,5) calculat C 72,49 H 5,03 N 5,82
găsit C 72,63 H 5,20 N 6,08

(Intrat în redacție la 21 aprilie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **15**, (1), 77 (1970).
2. F. D. Popp și W. E. Mc. Ewen, Chem. Rev., **58**, (2) 321 (1958).
3. I. Tănăsescu, M. Ionescu, I. Goia și H. Mantsch, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 698.
4. I. Tănăsescu, L. Almási și A. Hantz, Studii și Cercetări Chim. Fil, Cluj, **11**, 115 (1960).
5. I. Tănăsescu și E. Ramonțeanu, Bull. Soc. chim. France, (4) **53**, 918 (1933).
6. I. Tănăsescu și A. Silber, Bull. Soc. chim. France, (5) **3**, 2383 (1936).

ОБ АКРИДОНАХ (XXXVIII)

Конденсация 2,4-динитробензальдегида с диметилаэфиром гидрохинона в присутствии полифосфорной кислоты

(Резюме)

В работе приводится реакция конденсации между 2,4-динитробензальдегидом и диметилаэфиром гидрохинона в присутствии полифосфорной кислоты.

В качестве основного продукта реакции получен 6-нитро-2', 5'-диметокси-С-фенилантранил (I). При нагревании антранил (I) изомеризуется на акридон (II), [1].

Изоксазольный цикл антранила (I) был открыт восстановительно, с получением бензофенона (V), который посредством обработки бензоилловым хлоридом привёл к образованию соответствующего дивензоилпроизводного (VI).

ACRIDONES (XXXVIII)

Condensation of 2,4-Dinitrobenzaldehyde with Hydroquinone-dimethylether in the Presence of the Polyphosphoric Acid

(Summary)

The condensation reaction between 2,4-dinitrobenzaldehyde and hydroquinone-dimethylether in the presence of the polyphosphoric acid is reported.

The main reaction product was 6-nitro-2', 5'-dimethoxy-C-phenylanthranyle (I). On heating the anthranyle (I) it undergoes isomerization to the acridone (II) [1].

The isoxazole ring in (I) has been reductively open, with the formation of benzophenone (V) which on treatment with benzoyl chloride gave the corresponding dibenzoyl derivate (VI).

COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A OXAZOLILOR 2,5-DISUBSTITUIȚI (I)

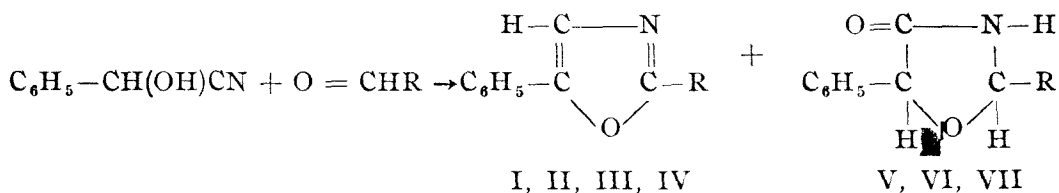
Influența temperaturii asupra curentului de difuziune

de

CLARA MAKKAY, FRANCISC MAKKAY și MARIA IONESCU

Combinățiile organice care conțin în moleculă funcțiunea NO_2 , se reduc polarografic destul de ușor. La reducerea funcțiunii NO_2 se formează o undă polarografică, care în domeniul de pH acid, în majoritatea cazurilor corespunde la un schimb de 4 electroni. Dacă combinația organică este dinitrosubstituită, atunci unda, eventual undele obținute corespund la un schimb de 2×4 electroni.

Având în vedere că oxazolii 2,5-disubstituiți I—IV, care se formează prin condensarea benzaldehidcianhidrinei cu o-, m-, p-nitrobenzaldehyde, concomitent cu oxazolidonele-(4) corespunzătoare [1] după reacția :



unde R = I, V: $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ o
 II, VI: $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ m
 III, VII: $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ p
 IV: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(2,4)$

conțin în moleculă funcțiunea NO_2 , era de așteptat ca și aceste combinații să fie active la reducerea polarografică. Această presupunere a fost dovedită în cazul oxazolidonelor-(4) 2,5-disubstituite [2].

În lucrarea de față a fost studiată comportarea polarografică a oxazolilor I—IV, care conțin funcțiunea NO_2 pe nucleul fenilic legat la carbonul 2 al heterociclului.

Partea experimentală. Comportarea polarografică a oxazolilor I, II, III și IV a fost urmărită în soluție etanolică, înregistrând polarogramele catodice în concentrație de $3,12 \cdot 10^{-3}$ — $6,4 \cdot 10^{-4}$ M cu ajutorul unui polarograf înregistrator Radelkis tip OH 102, viteza de baleiaj fiind 8,33 mV/sec. (Diferențele în concentrație a combinațiilor studiate au fost determinate de solubilitatea diferită a acestor

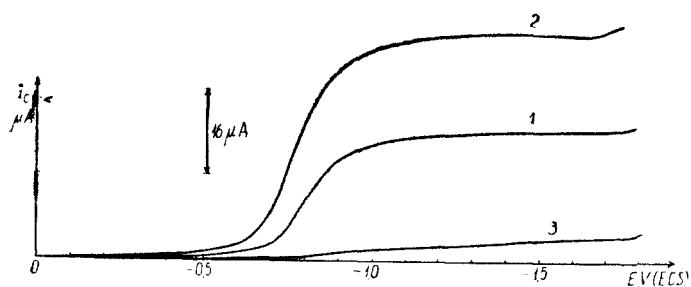


Fig. 1. Polarogramele catodice ale 2 (o.nitrofenil)-5-feniloxazolului I ($3,12 \cdot 10^{-3} M$), respectiv al soluției de bază 0,15 M: 1. oxazolul I la $20^\circ C$; 2. oxazolul I la $70^\circ C$; 3. soluția de bază la $30^\circ C$.

curentului de difuziune s-au înregistrat polarogramele la temperaturi de 20, 30, 40, 50, 60 și $70^\circ C$, menținând temperatura cu o precizie de $\pm 0,1^\circ C$. În figurile 1–3 sînt reprezentate polarogramele catodice ale oxazolilor I, II și III, înregistrate la temperaturi de 20 și $70^\circ C$ în soluție alcoolică, respectiv pe fig. 1 se găsește și polarograma soluției de bază.

La înregistrarea polarogramelor oxazolului II, soluției de studiat i s-a adăugat o soluție de gelatină 1%, asigurînd pentru gelatină o concentrație de 0,1%, cu scopul de a micșora maximul ascuțit care apare la $-0,82 V$. Acest maxim apare cu mult mai slab pronunțat după adăugarea gelatinei (curba 1 din fig. 2), iar la temperaturi mai mari decît $40^\circ C$ dispăre complet și polarograma devine mai bine formată (curba 2 din fig. 2.).

În fig. 3 sînt reprezentate polarogramele obținute pentru oxazolul III, concentrația soluției de bază fiind identică cu cea din fig. 2.

Din polarogramele obținute pentru oxazolii I, II și III, și reprezentate parțial în fig. 1–3, s-a putut constata că prin creșterea temperaturii valorile curentului de difuziune cresc, iar polarogramele devin mai bine formate. Pentru a scoate în evidență variația curentului de difuziune cu creșterea temperaturii în intervalul de $20-70^\circ C$, s-a executat reprezentarea grafică a curentului de difuziune în funcție de temperatură. S-au obținut dreptele din fig. 4.

Din dreptele prezentate în fig. 4 se poate constata că variația curentului de

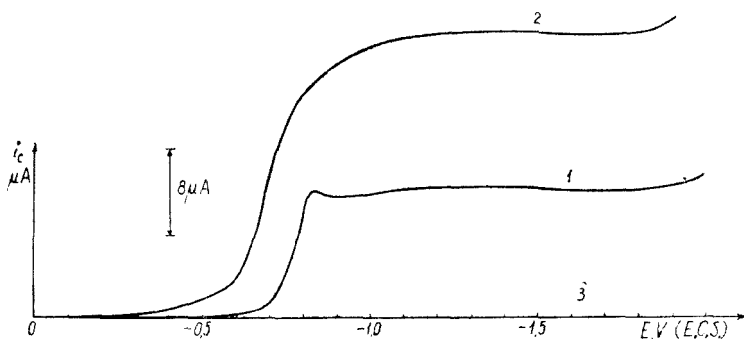


Fig. 2. Polarogramele catodice ale 2 (m.nitrofenil)-5-feniloxazolului II ($1,67 \cdot 10^{-3} M$), 1. oxazolul II la $20^\circ C$; 2. oxazolul II la $70^\circ C$.

substanței). Înaintea fiecărei înregistrări soluția a fost des aerată a gaz metan purificat. Drept catod a fost întrebuințat un electrod picător de mercur cu $h_{Hg} = 86$ cm și 14 picături/minut. Ca celulă de electroliză a fost întrebuințată o celulă obișnuită tip Heyrovsky. Toate potențialele din lucrare sînt raportate față de un electrod de calomel saturat. Ca soluție de bază a fost folosită o soluție apoasă de clorură de tetrametilamoniu 3 M din care în fiecare caz s-a adăugat 1 ml la soluțiile studiate.

Date experimentale. Urmărind influența temperaturii asupra formei polarogramelor și asupra

difuziune este lineară în intervalul de temperatură: $40-70^\circ C$, la oxazolul I; $30-70^\circ C$ la oxazolii II și III. Creșterea curentului de difuziune cu creșterea temperaturii este mai accentuată la oxazolul I și II decît la oxazolul III.

Pentru a elucida dacă intensitatea curentului limită este determinată exclusiv de difuziunea depolarizatorului, sau și de reacție chimică,

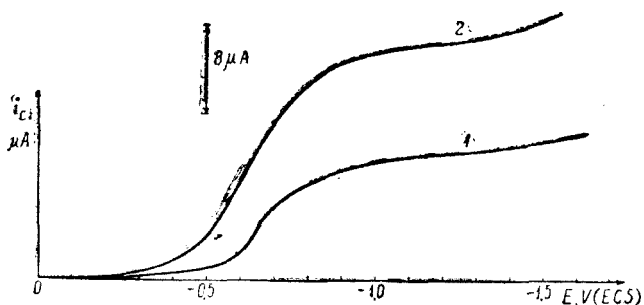


Fig. 3. Polarogramele catodice ale 2(p. nitrofenil)-5-feniloxazolului III ($0,64 \cdot 10^{-3} M$): 1. la $20^\circ C$; 2. la $70^\circ C$.

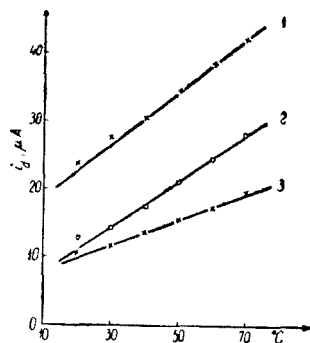


Fig. 4. Variația curentului de difuziune în funcție de temperatură: 1. la oxazolul I; 2. la oxazolul II; 3. la oxazolul III.

s-a calculat coeficientul de temperatură la cei trei oxazoli cu ajutorul formulei [3]:

$$\left\{ \frac{[(i_d)t_1]^{1/t_1 - t_2}}{[(i_d)t_2]} - 1 \right\} 100$$

obținându-se următoarele valori: $1,16\%/grad$ la oxazolul I, $1,59\%/grad$ la oxazolul II și $1,43\%/grad$ la oxazolul III, determinate din creșterea curentului de difuziune între $20-70^\circ C$. Luînd în considerare că în cazul substanțelor organice creșterea curentului de difuziune cu fiecare grad Celsius în general poate să fie $1,1-1,5\%$ [4], din valorile obținute pentru cei trei oxazoli mononitrați se poate deduce că în cazurile de mai sus intensitatea curentului limită este asigurată numai prin difuziunea substanței studiate.

Urmărind comportarea polarografică a 2(o,p-dinitrofenil)-5-feniloxazolului IV în soluție alcoolică între 20 și $70^\circ C$, s-au obținut polarogramele compuse din două trepte (fig. 5), treptele corespunzînd reducerii celor două funcțiuni NO_2 . Concentrația soluției de bază a fost $0,25 M$.

Determinînd la 20° potențialele de semiundă corespunzătoare celor două trepte, s-au obținut rezultatele $E_{1/2(1)} = -0,350$ volți și $E_{1/2(2)} = -0,775$ volți. Din

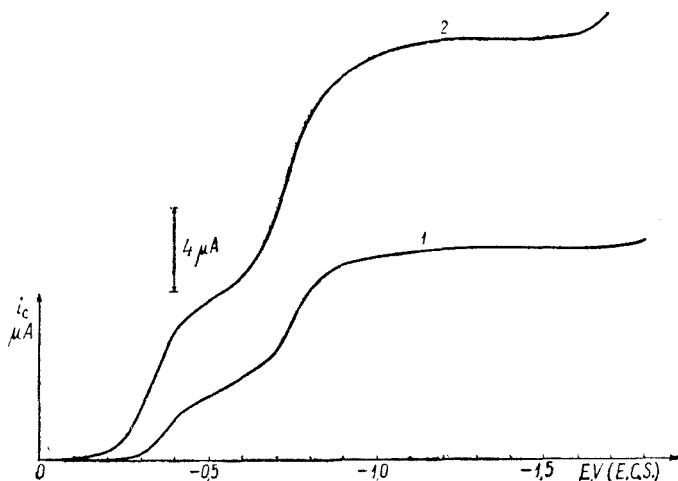


Fig. 5. Polarogramele catodice ale 2(o, p.dinitrofenil)-5-feniloxazolului IV ($1,47 \cdot 10^{-3} M$): 1. la $20^\circ C$; 2. la $70^\circ C$.

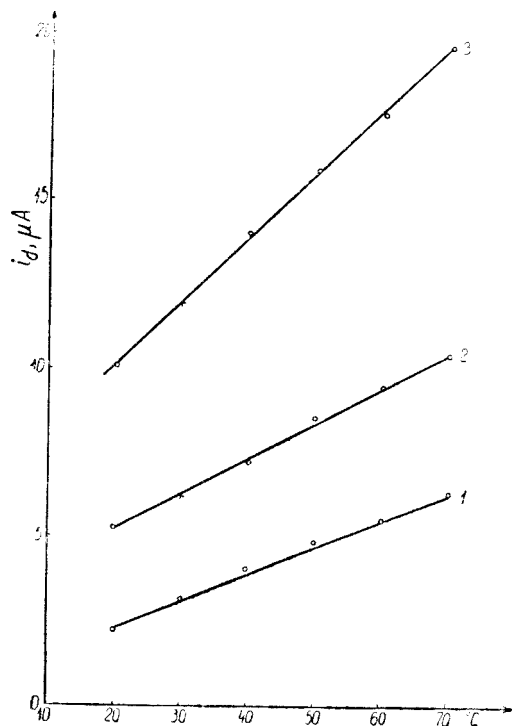


Fig. 6. Variația curentului de difuziune în funcție de temperatură pentru oxazolul IV: 1. la prima undă; 2. la a doua undă; 3. la polarograma globală.

grafică și se poate urmări ușor comportarea lor prin reducerea pe un electrod picător de mercur. Oxazolii 2,5-disubstituiți dau polarograme bine formate la care curentul de difuziune crește în general linear cu creșterea temperaturii între 20—70°C, iar coeficientul de temperatură rămâne la o valoare obișnuită.

aceste valori se poate constata că cele două funcțiuni NO_2 din moleculă se reduc la potențiale diferite.

Din polarogramele obținute s-a putut constata că prin creșterea temperaturii crește și în acest caz valoarea curentului de difuziune la ambele trepte, iar polarogramele devin mai bine formate la temperaturi mai ridicate.

Reprezentînd variația curentului de difuziune la cele două trepte, respectiv la polarograma globală în funcție de temperatură, s-au obținut dreptele din fig. 6.

Din fig. 6 se poate constata că și în acest caz curentul de difuziune crește linear cu creșterea temperaturii între 20 și 70°C, atât la prima și a doua treaptă, cât și la polarograma globală. Calculînd coeficientul de temperatură s-au obținut 1,56%/grad pentru treapta I-a, între 40—70°C, 1,38%/grad pentru treapta a doua între 20—70°C, iar pentru polarograma globală 1,35%/grad de asemenea între 20—70°C. Din aceste valori se poate concluda că și în acest caz curentul limită este determinat de difuziunea substanței studiate.

Concluzii. Oxazolii 2,5-disubstituiți

I—IV sînt activi la reducerea polaro-

grafic și se poate urmări ușor comportarea lor prin reducerea pe un electrod picător de mercur. Oxazolii 2,5-disubstituiți dau polarograme bine formate la care curentul de difuziune crește în general linear cu creșterea temperaturii între 20—70°C, iar coeficientul de temperatură rămâne la o valoare obișnuită.

(Intrat în redacție la 23 aprilie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **8** (1), 283 (1963).
2. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **13**, (2) 5. (1968).
3. J. Proszt, V. Cielezky și K. Györbiró *Polarográfia*, Akadémiai kiadó, Budapest, 1964 p. 122.
4. E. B. Kuznecova și I. A. Korshunov, Zhur. Obshchei Khim., **22**, 1756 (1952).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 2,5-ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАЗОЛОВ (I)

Влияние температуры на диффузионный ток

(Резюме)

Проследивая полярографическое поведение 2(о-, м- и п. нитрофенил)-5-фенилоксазолов, авторы установили, что эти соединения восстанавливаются в этаноловом растворе на капельном ртутном электроде (основной раствор — тетраметиламмониевый хлорид) и получают четкие волны. При

восстановлении 2(о.п. динитрофенил)-5-фенилоксазола получается полярограмма, составленная из двух волн. С повышением температуры форма полярограмм улучшается и диффузионный ток вообще увеличивается линейно. Определяя температурный коэффициент, получились значения между 1,16 и 1,59%/градус. Это доказывает, что сила предельного тока обеспечена лишь диффузией изученного вещества.

COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES OXAZOLS 2,5-DISUBSTITUÉS (I)

Influence de la température sur le courant de diffusion

(R é s u m é)

En suivant le comportement polarographique de 2(o-, m- et p-nitrophényle)-5- phényloxazols, on a constaté que ces composés sont réduits dans une solution éthanolique sur l'électrode à égouttement de mercure (la solution de base étant le chlorure de tétraméthylammonium) et qu'on obtient des ondes bien formées. A la réduction 2(o,p. dinitrophényle) -5-phényle-oxazol on obtient un polarogramme composé de deux ondes. A l'accroissement de la température, la forme des polarogrammes s'améliore et le courant de diffusion croît en général linéairement. En déterminant le coefficient de température on a obtenu des valeurs entre 1,16–1,59%/degré, ce qui prouve que l'intensité du courant limite n'est assurée que par la diffusion de la substance étudiée.

ECHILIBRU DE FAZE ÎN SISTEME LICHIDE

Apă—acid salicilic—acetat de butil și apă—fenol—acetat de butil
—acid salicilic

de

A. POP, GH. WEISS și I. CORMOȘ

În cadrul recuperării fenolului din deșeurile de fabricare ale acidului salicilic, cât și a epurării apelor reziduale rezultate în aceeași fabricație, s-a ivit necesitatea studierii sistemelor: apă — acid salicilic — acetat de butil și apă — fenol — acetat de butil — acid salicilic.

În literatură se găsesc studiate o serie de astfel de sisteme ca: sistemul apă — fenol — benzen [1—6], apă — fenol — acetat de butil [7], apă — fenol — acid salicilic [8—10] și apă — benzen — acid salicilic [11].

Pentru epurarea apelor reziduale fenolice, literatura preconizează o extracție lichid-lichid cu acetat de butil, eter izopropilic sau benzen [6, 7, 11].

Avînd în vedere că aceste sisteme n-au fost studiate în prezența acidului salicilic și întrucît acesta este obiectul studiului nostru, asupra deșeurilor și apelor reziduale arătate, ne-am propus să studiem aceste sisteme, în vederea unei epurări avansate a apelor reziduale și a recuperării economice a deșeurilor respective.

Partea experimentală. Materialele utilizate au fost: fenol p.a. recristalizat și distilat, cu p.t. 40,9°C; acetat de butil de puritate peste 99%; acid salicilic p.a. cu p.t. 159°C.

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

Stabilirea curbelor de miscibilitate s-a făcut prin metoda titrării, la temperatura de 20°C.

1. *Sistemul apă-acid salicilic-acetat de butil.* Datele titrării pentru acest sistem sînt cuprinse în tabelul 1.1.

Tabel 1.1

Nr. exp.	Conținut acetat de butil în % greutate	Conținut acid salicilic în % greutate	Conținut apă în % greutate
1	99,250	—	0,750
2	93,241	4,662	2,097
3	90,909	6,818	2,273
4	89,022	8,377	2,601
5	87,002	10,848	2,150
6	84,110	15,890	—
7	0,712	—	99,288
8	—	0,120	99,880

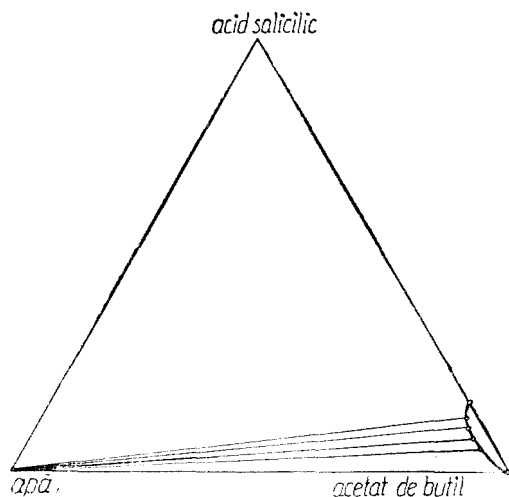


Fig. 1.1. Diagrama de miscibilitate a sistemului ternar apă-acid salicilic-acetat de butil.

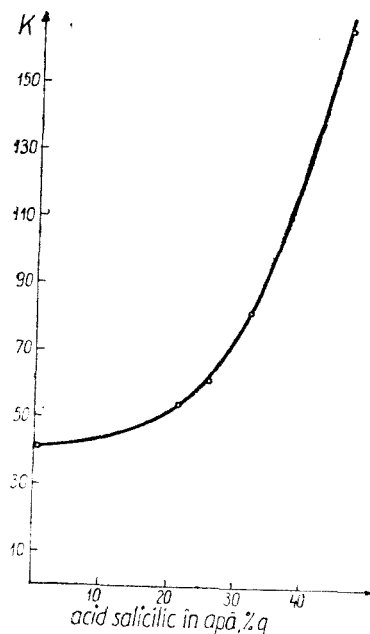


Fig. 1.2. Selectivitatea procesului în funcție de concentrația acidului salicilic în apă.

Diagrama de miscibilitate din fig. 1.1, construită pe baza datelor obținute la titrare, este o diagramă tipică sistemelor ternare, cu două domenii de miscibilitate, unul fiind foarte redus.

Datele conodice s-au construit după datele de echilibru din tabelul 1.2, în care sînt prezentate și raporturile de distribuție ale acidului salicilic între faza apoasă și faza organică, raportul de distribuție al apei și selectivitatea.

Tabel 1.2

Nr. exp.	Faza organică, % g			Faza apoasă, % g			Raport de distribuție		Selectivitatea $S = \frac{K_1}{K_2}$
	Acid salicilic	Apă	Acetat de butil	Acid salicilic	Apă	Acetat de butil	Acid salicilic K_1	Apă K_2	
1	7,689	2,458	89,844	0,046	99,212	0,741	167,0	0,0245	6,816
2	2,687	1,530	95,783	0,032	99,234	0,735	82,3	0,0153	5,378
3	1,648	1,226	97,125	0,026	99,243	0,730	61,5	0,0123	5,000
4	1,111	1,095	97,794	0,022	99,251	0,727	51,0	0,0109	4,678
5	0,101	0,964	98,935	0,003	99,275	0,722	40,4	0,0096	4,208
6	0,068	0,870	99,062	0,002	99,366	0,632	34,0	0,0087	3,908

Variația raportului de distribuție a acidului salicilic este prezentată în fig. 1.2. Se constată o abatere însemnată de la linearitate a acestor raporturi, cu o variație mare, de la 167 la 34, pentru concentrații de echilibru ale acidului salicilic în apă cuprinse între 0,046% și 0,002%. Fenomenul se datorește disociației ionice parțiale și hidratării acidului salicilic prin legături de hidrogen sau chiar prin legături coordinative.

Calculînd numărul unităților de schimb, cu valorile raportului de distribuție din tabelul 1.2 și un raport apă-solvent de 1 : 1, ajungem la concluzia că, pentru îndepărtarea acidului salicilic din soluția

saturată (de 0,12% la 20°C), pînă la un conținut de 20–25 mg/l, sînt necesare numai două unități de schimb (extracție), ceea ce s-a confirmat experimental.

Selectivitatea dizolvării acidului salicilic în raport cu apa, în acetatul de butil, variază după diagrama din fig. 1.3. Se trage concluzia că solubilitatea apei în acetat de butil crește o dată cu creșterea concentrației acidului salicilic în acetatul de butil, datorită fenomenelor de hidratare menționate.

Sub concentrația de 1% acid salicilic în acetat de butil, solubilitatea apei rămîne aproape constantă, aceasta fiind solubilitatea apei în acetat de butil pur [11].

Din diagramă și din variația raportului de distribuție tragem concluzia că, folosind acest sistem s-ar putea face în condiții economice epurarea avansată a apelor reziduale ce conțin acid salicilic.

2. *Sistemul apă-fenol-acetat de butil-acid salicilic.* S-au studiat două sisteme în acest sens: un sistem care are ca fază organică (solvent) un amestec de compoziție inițială constantă, format din acetat de butil 98% și acid salicilic 2%, iar al doilea sistem are ca fază organică (solvent) un amestec de compoziție inițială constantă, format din acetat de butil 90% și fenol 10%.

În presupunerea că aceste compoziții nu s-ar modifica în diferite echilibre de fază, s-au tratat amestecurile ca sisteme ternare ale căror componenți sînt: apă-fenol-soluție de acid salicilic 2% în acetat de butil, respectiv apă-acid salicilic-soluție de fenol 10% în acetat de butil, reprezentîndu-se în diagrame ternare.

2. 1. *Sistemul apă-fenol-soluție de acid salicilic 2% în acetat de butil.* Acest sistem trebuie să arate cum se modifică raportul de distribuție al fenolului între cele două faze, prin adăos de acid salicilic. Datele titrării sînt cuprinse în tabelul 2.1.1. și reprezentate în fig. 2.1.1. și acest sistem admite două domenii de miscibilitate, dintre care unul mai redus.

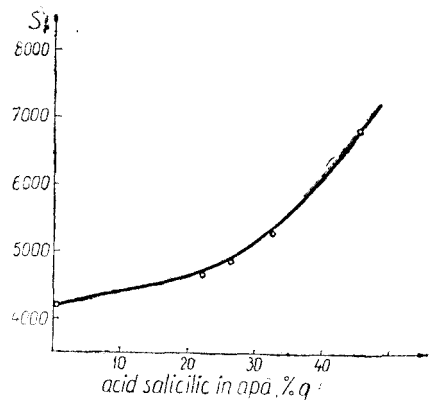


Fig. 1.3. Selectivitatea dizolvării acidului salicilic în acetat de butil în funcție de concentrația acidului salicilic în apă.

Tabel 2.1.1

Nr. exp.	Conținut solvent % greutate	Conținut fenol % greutate	Conținut apă % greutate
1	17,921	71,685	10,394
2	27,100	63,234	9,666
3	36,765	55,147	8,088
4	46,642	46,641	6,717
5	56,389	37,594	6,017
6	66,351	28,436	5,213
7	76,482	19,120	4,398
8	87,125	9,680	3,195
9	97,371	0,000	2,629
10	0,000	71,500	28,700
11	8,224	74,013	17,763
12	3,748	71,214	25,028
13	0,000	7,400	92,600
14	0,100	4,752	95,148
15	0,200	2,900	96,900

Datele de echilibru arătate în tabelul 2.1.2. indică un raport de distribuție al fenolului între faza apoasă și faza organică, favorabil extracției.

Se constată că, prin introducerea acidului salicilic în sistem, nu se modifică într-o măsură importantă raportul de distribuție al fenolului între cele două faze, față de sistemul apă-fenol-acetat de butil, dat în literatură [7]. Selectivitatea de extracție se poate urmări în tabelul 2.1.2.

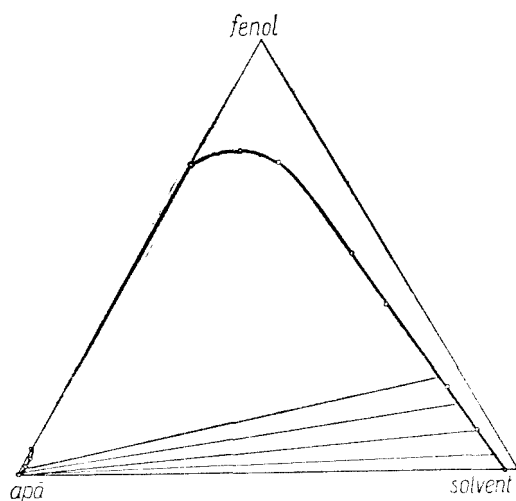


Fig. 2.1.1. Diagrama de miscibilitate a sistemului ternar: apă-fenol-soluție de acid salicilic 2% în acetat de butil.

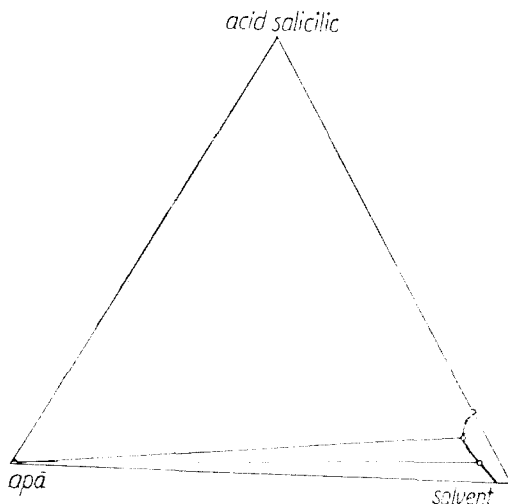


Fig. 2.2.1. Diagrama de miscibilitate a sistemului ternar: apă-acid salicilic-soluție de fenol 10% în acetat de butil.

2.2. Sistemul apă-acid salicilic-soluție de fenol 10% în acetat de butil. S-a studiat acest sistem, cu scopul de a determina influența fenolului asupra extracției acidului salicilic din apele reziduale.

Curba binodală corespunzătoare a fost construită pe baza datelor din tabelul 2.2.1.

Tabel 2.1.2

Nr. exp.	Faza organică, % g		Faza apoasă, % g		Raport de distribuție		Selectivitatea S
	Fenol	Acid salicilic	Fenol	Acid salicilic	Fenol	Acid salicilic	
1	27,200	1,170	1,025	0,0550	27,10	21,20	0,785
2	18,370	1,710	0,411	0,0242	48,25	59,00	1,220
3	10,400	1,460	0,212	0,0242	49,00	60,50	1,230
4	1,490	1,450	0,030	0,0242	49,70	60,00	1,200
5	0,378	1,280	0,018	0,0242	26,20	53,50	2,040
6	0,098	1,340	0,013	0,0358	7,20	37,50	5,300

Tabel 2.2.1

Nr. exp.	Conținut solvent % greutate	Conținut acid salicilic % greutate	Conținut apă % greutate
1	85,714	9,524	4,762
2	91,346	4,808	3,846
3	97,087	—	2,913
4	—	0,120	99,800
5	0,892	—	99,108
6	84,034	15,966	—

Tabel 2.2.2

Nr. exp.	Faza organică, % g		Faza apoasă, % g		Raportul de distribuție	
	Fenol	Acid salicilic	Fenol	Acid salicilic	Fenol	Acid salicilic
1	10,100	6,420	0,210	0,085	48,20	75,50
2	8,650	1,520	0,188	0,028	46,00	54,50
3	9,570	0,179	0,180	0,022	53,20	8,25

Diagrama corespunzătoare este reprezentată în fig. 2.2.1, iar dreptele conodice s-au construit pe baza datelor de echilibru din tabelul 2.2.2.

Raportul de distribuție al acidului salicilic variază cu conținutul acidului salicilic în sistem, de la 8,25 la 75,50, pentru concentrații ale acidului salicilic în faza apoasă, cuprinse între 0,022% și 0,085%. Comparând raporturile de distribuție ale acidului salicilic în acest sistem cu cele din sistemul apă-acid salicilic-acetat de butil, se observă că prezența masivă a fenolului influențează nefavorabil, într-o mică măsură, extracția acidului salicilic. Totuși o epurare avansată este posibilă, potrivit celor constatate la sistemul apă-fenol-soluție de acid salicilic 2% în acetat de butil, pentru că primul echilibru îndepărtează din sistem, în toate cazurile, cantități mari de fenol.

Concluzii. Studiul întreprins arată că prezența simultană a fenolului și acidului salicilic în apele reziduale influențează puțin epurarea acestor ape, prin extracție cu acetat de butil și că această epurare se poate face într-un grad înaintat, într-un număr redus de unități de schimb (până la două).

(Intrat în redacție la 24 aprilie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Hirata și S. Fujita, Kagaku kikai, **21**, 201 (1957); Chem. Abstr. **51**, 9281e (1957).
2. T. Takahashi și T. Yamamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, **59**, 639 (1965); Chem. Abstr., **52**, 4966e (1958).
3. Z. Ziolkowski, J. Naumowicz și K. Makomaski, Che. Stosawana, **3**, 475 (1959); Chem. Abstr., **54**, 14806g (1960).
4. J. A. Campbell, Ind. Eng. Chem., **36**, 1158 (1944).
5. G. Tagliavini și G. Arich, Ricerca Sci., **28**, 2557 (1958); Chem. Abstr. **53**, 14666b (1959).
6. A. W. Francis, Ind. Eng. Chem., **45**, 2789 (1953).
7. H. Schubert și E. Leibnitz, J. prakt. Chem., **6**, 31 (1958).
8. C. R. Bayley, J. Chem. Soc., **127**, 1951 (1925).
9. E. Angelescu și A. Stratula Angelescu, Anal. Univ. București, Seria Șt. Nat., **13**, 73 (1964).
10. E. Angelescu, A. Stratula Angelescu și A. Strutenschi, Anal. Univ. București, Seria Șt. Nat., **13**, 47 (1964).
11. S. Soare și I. Precup, *Extracția lichid-lichid*. Ed. Tehnică București, 1963, p. 332.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

Вода-салициловая кислота-ацетат бутила и вода-фенол-ацетат бутила-салициловая кислота

(Резюме)

При рекуперации фенола из отходов, полученных в процессе производства салициловой кислоты, а также при очистке остаточных вод, полученных в этом процессе, возникла необходимость изучения тройных жидких систем. В данной работе изучаются системы: вода-салициловая кислота-ацетат

бутила и вода-фенол-ацетат бутила-салициловая кислота. Дается также отношение распределения фенола и салициловой кислоты в двух фазах, а также селективность процесса.

Установлено, что одновременное присутствие фенола и салициловой кислоты в остаточных водах влияет немного на их очистку путём экстрагирования ацетатом бутила. Значительную очистку можно произвести максимум в двух стадиях.

ÉQUILIBRES DE PHASES DANS DES SYSTEMES LIQUIDES

Eau—acide salicylique—acétate de butyle ; eau—phénol—acétate de butyle—acide salicylique

(R é s u m é)

La récupération du phénol à partir des déchets résultant de la fabrication de l'acide salicylique et l'épuration des eaux résiduelles provenant de cette opération ont mis en lumière la nécessité d'étudier certains systèmes liquides ternaires. Le présent travail étudie les deux systèmes annoncés dans le titre. Il renseigne également sur le rapport de distribution du phénol et de l'acide salicylique dans les deux phases ainsi que sur la sélectivité du processus.

On constate que la présence simultanée du phénol et de l'acide salicylique dans les eaux résiduelles influence peu l'épuration de ces eaux par l'extraction à l'acétate de butyle. L'épuration peut être poussée à un degré avancé, dans le temps de deux unités de relève au maximum.

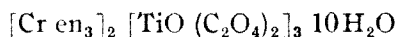
OXYDES MIXTES AU TITANE (IV)

Décomposition thermique du titanyleoxalate de triéthylènediamino-chrome(III) décahydrate

par

CONST. GH. MACAROVICI et M. BENEÀ

Dans un travail précédent [1] on a montré le mode d'obtention de plusieurs complexes mixtes à titane et chrome, parmi lesquels le complexe :



initialement de couleur jaune et qui maintenu à l'air devient violacé.

Dans le présent travail on étudie la décomposition thermique du complexe tris-titanyle bis-triéthylènediaminochrome(III) décahydrate par des méthodes thermogravimétriques (TGA), thermodifférentielles (TDA), spectroscopie par les rayons X, spectroscopie en infrarouge et analyses chimiques.

Partie expérimentale. La thermolyse ATG de la substance synthétisée a été effectuée avec une balance montée suivant le principe du modèle Erdély, aussi pour l'analyse thermodifférentielle.

La vitesse d'échauffement a été de 5° C/minute pour ATG et d'environ 10° C/minute pour ATD.

La thermolyse a eu lieu en présence de l'air et des produits de décomposition, volatiles.

Dans la fig. 1 sont représentées les courbes ATG et ATD. En parallèle, on a effectué des essais de vérification de la décomposition du complexe, jusqu'à la température de 280°C, avec un appareil réalisé d'après notre propre conception (fig. 2).

Les analyses chimiques portées dans le tableau 1 sont obtenues sur des échantillons calcinés à diverses températures lors de la décomposition de la substance étudiée.

Séparément on a préparé des échantillons calcinés aux températures suivantes: 150, 180, 280, 420, 480, 580, 650, 710, 760, 850 et 900°C.

Les échantillons ont été maintenus dans le four une demi-heure chaque fois, à la température mentionnée et ensuite refroidis brusquement à l'air.

Il convient de remarquer que certains échantillons ont été maintenus 15 ou 60 minutes à la température respective, les résultats obtenus sont les mêmes que dans le cas des échantillons calcinés durant 30 minutes.

Les spectres de rayons X ont été effectués à l'aide d'un appareil TUR-60 Dresden, avec anticathode en cuivre, par la méthode des poudres Dabye-Scherrer, les résultats étant portés dans le tableau 2 et fig. 3.

Les spectres d'absorption en infrarouge ont été réalisés au moyen d'un appareil UR-10 Carl Zeiss — Jena, sur des disques de bromure de potassium, les fréquences étant inscrites dans le tableau 3.

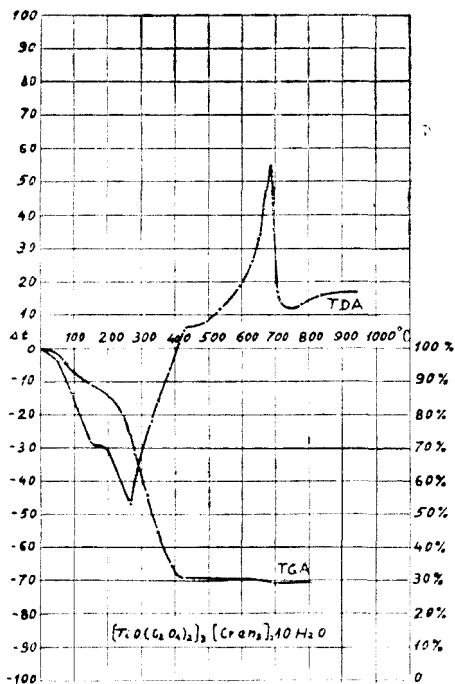


Fig. 1. Les courbes ATG et ATD du complexe $[\text{Cr en}_3]_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

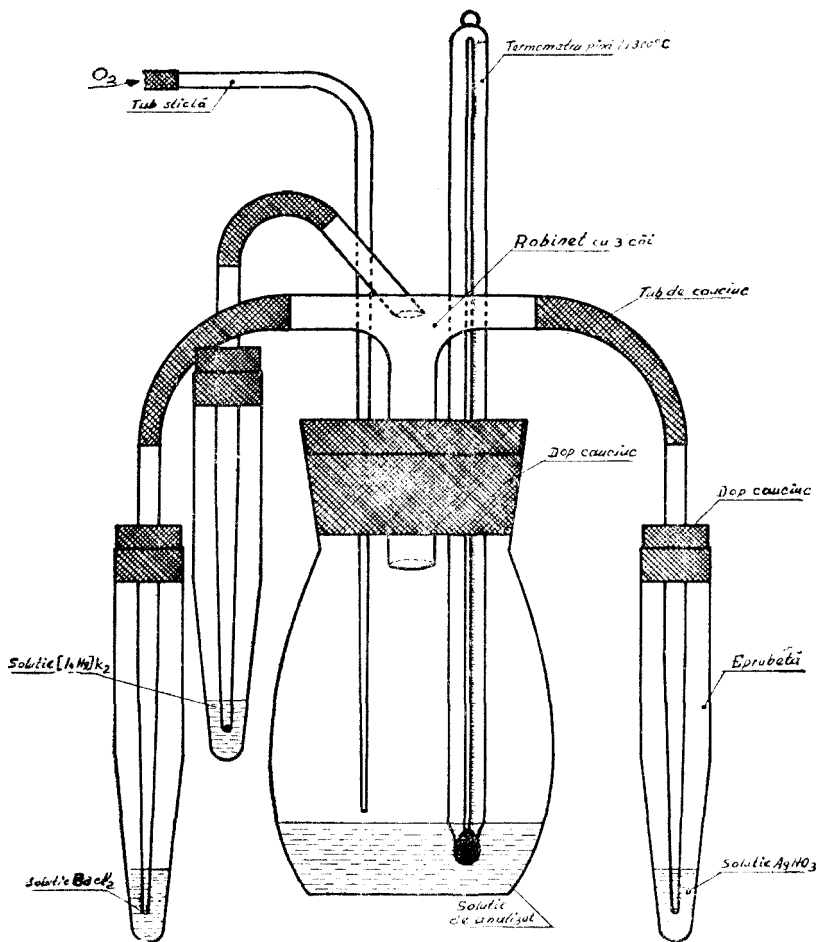


Fig. 2. L'appareil pour vérification de la décomposition du complexe.

Tableau 1

Analyses chimiques

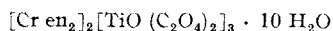
Nr. échantillon	Température à laquelle on a retiré l'échantillon °C	Composition chimique, %						Formule	Couleur
		Ti	Cr	C ₂ O ₄	N	H ₂ O	C		
1	25	10,44 (10,54)	7,40 (7,55)	38,42 (38,72)	12,26 (12,32)	12,63 (13,20)	10,25 (10,56)	[Cr en ₃] ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂] ₃ · 10H ₂ O	violacé
2	150	12,44 (12,14)	8,98 (8,78)	44,90 (44,60)	14,32 (14,10)	—	12,10 (12,17)	[Cr en ₃] ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂] ₃	marron
3	180	17,14 (16,91)	11,97 (12,14)	63,24 (62,88)	1,68 (1,67)	—	1,45 (1,41)	Cr ₂ (TiO) ₃ (C ₂ O ₄) ₆ N.C.	marron-vert
4	420	36,30 (36,10)	26,15 (26,08)	—	—	—	0,30	Cr ₂ O ₃ · 3TiO ₂ · O _{0,44}	vert
5	480	36,20 (36,83)	26,26 (26,66)	—	—	—	0,08	Cr ₂ O _{2,89} · 3 TiO ₂	**
6	580	36,60 (36,86)	26,73 (26,70)	—	—	—	—	Cr ₂ O _{2,80} · 3 TiO ₂	
7	710	36,60 (36,86)	26,70 (26,70)	—	—	—	—	Cr ₂ O _{2,80} · 3 TiO ₂	
8	850	36,63 (36,68)	26,75 (26,55)	—	—	—	—	Cr ₂ O ₃ · 3 TiO ₂	

* - Les chiffres entre parenthèses sont ceux calculés pour le composé.

** - Différentes nuances de vert.

Tableau 2

Données du spectre Röntgen des produits de la décomposition du complexe, à différentes températures



$$a = 4,596; c = 2,954; \frac{c}{a} = 0,643$$

580 °C	650 °C	710 °C	760 °C	850 °C	950 °C	TiO ₂ ***	Intensité
$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\alpha}{n}$	
—	—	3,776	—	3,604	3,600	3,598	3
3,241	3,320	3,320	3,240	3,196	3,196	3,241	9
—	—	—	—	—	2,752	2,750	1
2,488	2,544	2,510	2,488	2,488	2,484	2,488	8
—	—	2,289	—	2,292	2,290	2,294	2
2,184	—	—	2,186	2,189	2,190	2,189	7
—	—	2,082	2,057	—	2,053	2,053	3
—	1,923	—	1,875	1,863	1,870	1,870	4
1,693	1,710	1,672	1,684	1,688	1,686	1,689	10
—	—	—	1,632	1,623	1,623	1,624	8
1,536	—	—	—	—	—	1,537	1
—	1,480	1,480	1,481	1,481	1,481	1,482	3
—	—	—	—	—	1,445	1,450	4
—	1,365	—	1,367	1,366	1,362	1,362	6
—	—	—	—	1,349	1,349	1,347	3
—	—	—	1,166	1,169	1,167	1,169	2
—	1,096	1,094	1,096	1,092	1,092	1,093	4
—	1,041	—	1,039	1,041	1,042	1,041	5

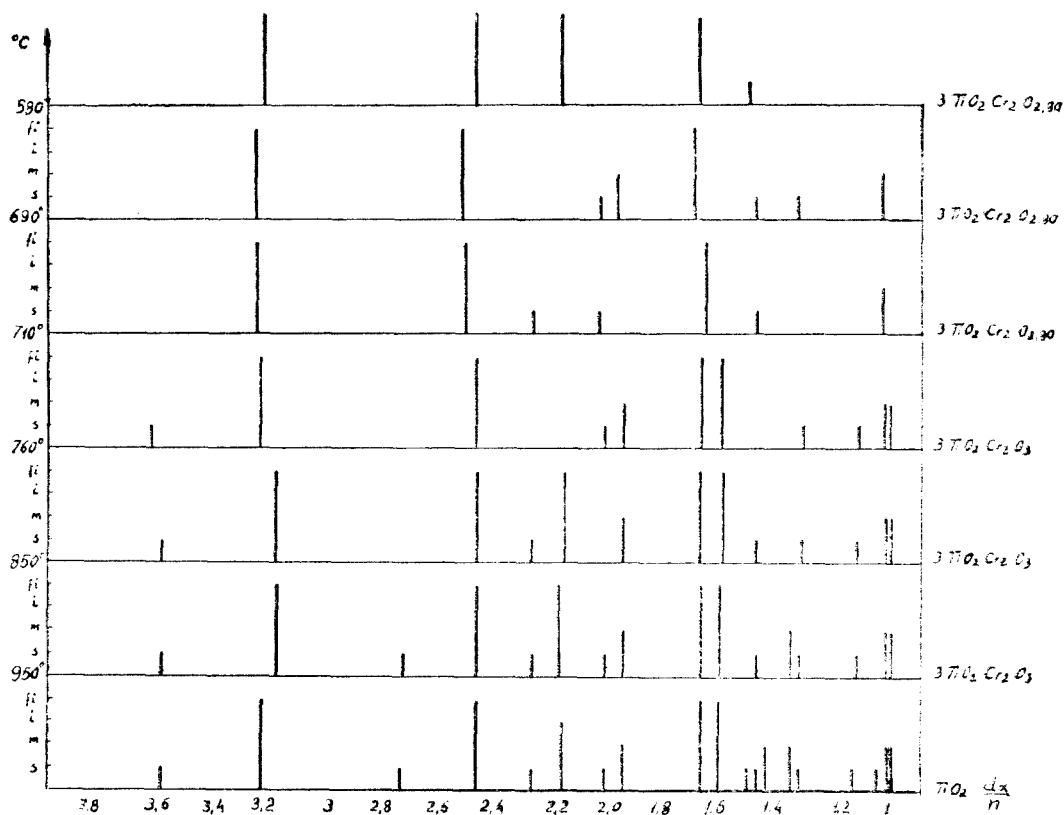


Fig. 3. Les spectres Röntgen d'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ à diverses températures.

Résultats et discussions. Il résulte de la courbe ATG que le trititanyleoxalate de bis-triéthylènediamino-chrome (III) décahydraté se décompose à partir de 60°C en perdant continuellement l'eau d'hydratation, de sorte qu'à 150°C , la substance devient anhydre (tableau 1).

La décomposition de l'ion $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ va commencer à 170°C par le dégagement d'ammoniac.

Le processus se déroule rapidement jusqu'à 280°C , lorsque l'éthylène-diamine est complètement décomposée, ce qui peut être vérifié au moyen de l'appareil de la figure 2, le réactif Nessler étant utilisé pour déceler l'ammoniac.

Par la suite, on observe la décomposition de l'ion oxalique, vérifiée avec le même appareil, en utilisant cette fois en tant que réactif pour CO_2 le chlorure de baryum ou l'hydroxyde de baryum.

L'allure de la courbe thermodifférentielle (Fig. 1) nous indique jusqu'à la température de 280°C deux effets, l'un dû à la perte de l'eau, l'autre au dégagement de l'ammoniac par la combustion de l'éthylène-diamine.

Jusqu'à la température de 420°C environ, on a enregistré sur la courbe thermogravimétrique une perte accentuée et continue en poids. Au delà, on a constaté

Tableau 3

Spectres d'absorption en infrarouge du $[\text{Cr en}_3]_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et des produits de la décomposition à différentes températures

	105°C (1/2 h)	150°C (1/2 h)	180°C (1/2 h)	280°C (1/2 h)	420°C (1/2 h)
$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$	3580	3580	3580		
$\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$	2900 ti 1715 ti	2900 ti 1715 ti 1690 ti	2900 1710 ti	— —	— —
$\nu \text{C}=\text{O}$ (COO^-)	1680 ti 1640 ti	— 1640 i	— —	1670 i 1640 i	— 1620 f
δNH	1590 i 1530 m 1460 m	1580 m 1510 m	— 1510 f	— — 1450	— — —
COO^-	— 1400 i	1410	1410	1420	— —
$\nu \text{C}-\text{N}$ COO^-	1340 i — 1265 i 1140 mi	1360 m 1320 m 1275 m	1350 f — 1270	1350 1320 f	— — — 1130 f
$\nu \text{C}-\text{N}$	1055 i 1010 f	1065 i	1055 i 1010 f	1080—1040 f	— 1020—980 f
COO^- COO^-	905 m 850 i	900 m 850 i	900 i	— —	— —
δNH $\text{M}-\text{O}$	805 ti 740 i 640 i 535 i 480 it	800 u — — 525 m 475 m	810 ti — — 530 i 480 i	820 400 ti	820 400 ti

— ti. = très intense; — i = intense; — m = moyenne; — f = faible.

une perte très lente, du fait de la combustion du charbon qui s'est accumulé comme impureté.

A partir de la température de 580°C et jusqu'à 690°C le poids reste constant.

A la température de 690°C un effet exothermique accentué apparaît sur la courbe DTA, tandis que sur la courbe TGA on ne remarque qu'une perte très faible en poids suivant un palier horizontal qui ne subit aucune modification même à la température de 1200°C.

Les röntgenogrammes correspondant aux températures de calcination démontrent que jusqu'à la température de 480°C, l'oxyde mixte qui en résulte reste amorphe.

A des températures plus élevées on constate qu'un arrangement du réseau se produit, qui continue jusqu'à 950°C.

Dans l'intervalle de 420—950°C, une série d'oxydes intermédiaires se forment successivement jusqu'à $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, portés dans le tableau 1, présentant des structures qui tendent de plus en plus vers celle du rutile.

Bien que la plupart des oxydes mixtes de titane avec d'autres métaux aient une structure du type spinelle [2], il résulte du diagramme röntgen de l'oxyde mixte $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ étudié par nous, que la structure du rutile reste prédominante.

L'explication réside dans le fait que les rayons des deux ions Ti^{4+} ($r = 0,63 \text{ \AA}$) et Cr^{3+} ($r = 0,68 \text{ \AA}$) étant très rapprochés, ces ions peuvent être remplacés isomorphiquement, ce qui est confirmé d'ailleurs par voie optique puisqu'au microscope polarisant on observe une seule phase, celle du rutile.

En analysant les spectres IR du complexe et les substances qui en résultent par sa décomposition thermique, on constate, à différentes températures, des variations successives.

Le spectre IR de la substance initiale présente une série de bandes d'absorption spécifiques à l'ion $[Cr en_3]^{3+}$ superposées en partie aux bandes d'absorption de l'ion oxalyque des oxalates métalliques complexes [3...11] (Tableau 3).

Au fur et à mesure de la décomposition thermique, on remarque une décroissance de l'intensité de certaines bandes d'absorption, de même que le déplacement, l'agrandissement ou l'apparition d'autres nouvelles bandes, ce qui démontre l'affaiblissement de certaines liaisons, ou même leur disparition et la formation de nouvelles liaisons (Tableau 3).

Dans le spectre IR de la substance initiale ou de la substance anhydre (le décahydrate étant réchauffé à $105^\circ C$ durant 2 heures), on distingue dans le domaine d'absorption intense et large, situé à $3580-2900 \text{ cm}^{-1}$ quelques sommets à 3540 , 3430 , 3230 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations ν_a et ν_s du groupe NH_2 et de l'harmonique δNH .

Quant aux échantillons réchauffés à 150 et $180^\circ C$, on remarque la décroissance en intensité de ces absorptions et leur disparition totale dans le cas du produit obtenu par l'échauffement à $280^\circ C$.

Cependant, on enregistre encore à cette épreuve les vibrations $\nu C-N$, mais elles disparaissent à l'épreuve réchauffée à $420^\circ C$.

La disparition des bandes de 1715 et 1690 cm^{-1} qui étaient très intenses jusqu'à $180^\circ C$ et le déplacement des bandes intenses de $1410-1400 \text{ cm}^{-1}$ vers $1450-1420 \text{ cm}^{-1}$ de faible intensité, font ressortir d'abord la présence des oxalates simples, [5,9] de titane chrome et ensuite leur dégradation [10, 11, 12].

Pour les échantillons réchauffés au delà de $420^\circ C$, les spectres ne subissent plus de modification.

On conclut que l'oxyde mixte $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ se forme par la décomposition thermique du complexe mixte $[Cr en_3]_2 [TiO(C_2O_4)_2]_3 \cdot 10 H_2O$.

Réchauffé à une température supérieure à $500^\circ C$ l'oxyde mixte tend vers la structure du rutile, dans le réseau duquel les ions de Ti^{4+} ont été substitués isomorphiquement aux ions de Cr^{3+} .

(Manuscrit reçu le 14 mai 1970)

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici et M. Benea Bulletin Scientifique de l'Institut Polytechnique de Cluj (sous presse).
2. O. Kubaschewski, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 1170.
3. A. D. Rose, Tables et Abaques de réglage des monochromateurs à lame courbe, C.C.P., Paris, 1957.
4. K. Nakamoto, Infrared Spectra of inorganic Coordination, Compounds John Wiley Sons, inc., New York, Londres, 1963.
5. L. G. Vlasov, B. V. Strijkov, A. V. Lapitski et M. A. Salimov. Dokadly Akad. Nauk, SSSR, **145**, 1055(1962).
6. F. A. Cotton, et R. M. Wing, J. Inorg. Chem. **1965**, 4.

7. D. Y. Newkin, et W. P. Griffith, J. Chem. Soc. A., **1966**, 473.
8. K. Ueno et A. E. Martell, J. Phys. Chem., **59**, 998 (1955).
9. N. Tanako et M. Nanjo, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 330 (1967).
10. L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Mathnen & Co., Ltd. Londres, 1960, p. 169, 10 c. cit. p. 15 et 265.
11. B. V. Strijkov, A. V. Lapitski, et G. L. Vlasov, Zhr. priklad. Khim., **33**, 2009 (1960)
12. Dumitru - Bircă-Gălăţeanu et colab., *Introduction en Spectroscopie expérimentale*, Bucureşti, Ed. tehn., 1966.

OXIZI MICȘTI CU TITAN (IV)

Descompunerea termică a titaniloxalatului de trietilendiamină crom(III) decahidrat

(R e z u m e t)

Se studiază descompunerea termică a $[\text{Cr en}_3]_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, TGA și TDA, controlată prin spectre de raze X și IR. Prin descompunere termică rezultă oxidul mixt $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ TiO}_2$, care peste 500°C formează o rețea asemănătoare cu cea a rutilului, în care ionii de Ti^{4+} sînt substituiți izomorf cu ioni de Cr^{3+} .

СМЕШАННЫЕ ОКИСИ С ТИТАНОМ (IV)

Термическое разложение декагидрата титанилоксалата триэтилендиаминхрома (III)

(Р е з ю м е)

Изучается термическое разложение $[\text{Cr en}_3]_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ТГА и ТДА, проверенное рентгенографически и ИК спектрами. Путём термического разложения получается смешанная окись $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ TiO}_2$, которая свыше 500°C образует рутилоподобную решётку, в которой ионы Ti^{4+} изоморфно замещены ионами Cr^{3+} .

HYDROPEROXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS AT THE LIQUID/GAS INTERFACE (II)

Hydroperoxidation of cumene with oxygen [3]

I. VODNÁR

Hydroperoxides of all sorts are used in higher quantities in different industrial processes as initiator of polymerization, vulcanization agent, raw material in phenol production and so on. From the technological point of view, the hydroperoxides of alkylbenzenes are of the first importance. For instance, cumene hydroperoxide is the principal raw material in phenol and acetone production; both are used in producing plastic materials and synthetic fibres. As a result, in chemical literature are published many articles, in which the investigators try to outline most favourable work conditions for hydroperoxidation of cumene [4—22].

Owing to the continuous need on the world market, the annual world output of cumene hydroperoxide is ever higher. The most promising method for producing cumene hydroperoxide is the method of hydroperoxidation at the liquid/gas interface [1, 2].

This paper presents the experimental results obtained in hydroperoxidation of cumene, by applying the above mentioned new method. At the same time, the kinetics of hydroperoxidation are designed.

Apparatus and Procedure. Hydroperoxidation of cumene made with laboratory apparatus is described in the first paper of this series [2], which made possible the kinetic investigation.

As hydroperoxidation agent, technical oxygen has been used. The hydroperoxidation of cumene has been studied in accordance with different parameters (temperature, flow of oxygen, type of initiator, concentration of initiator and concentration of cumene).

The cumene used as raw material, was purified by treating it with concentrated sulphuric acid and a water solution of sodium hydroxide [23]. The volume of cumene samples subjected to hydroperoxidation was 25 ml.

Hydroperoxidation is realised by bubbling the purified technical oxygen through cumene stratum. Tests for dosing hydroperoxide [24] are taken from the reaction mixture periodically.

The technical oxygen necessary for hydroperoxidation is taken from a gas cylinder, passes through a pressure safety vessel and some purification towers, where carbon dioxide, water vapors and traces of sulphur, are successively eliminated.

Results and Discussion. Experimental results are illustrated in figures 1—7. Hydroperoxidation has been studied in accordance with different parameters.

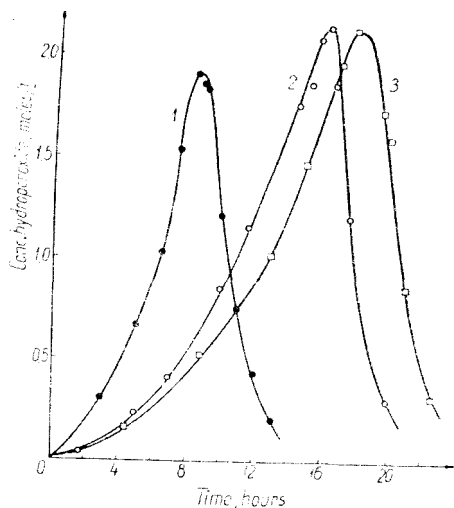


Fig. 1. Concentration variation of cumene hydroperoxide, depending on time at different temperatures (without initiator): 1 – 125,5°; 2 – 120°; 3 – 115°.

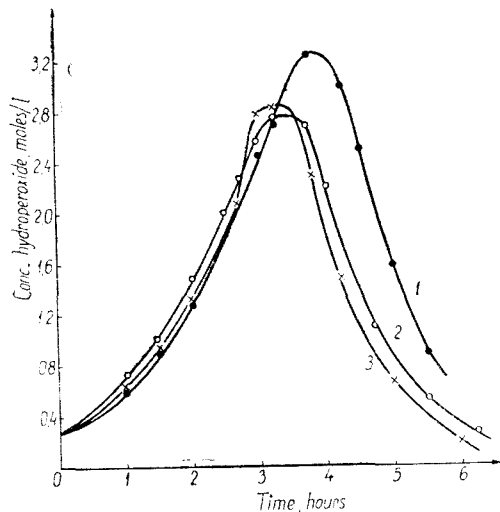


Fig. 2. Concentration variation of cumene hydroperoxide, depending on time at different flow capacity of oxygen ($t = 125,5^\circ$; initial concentration of cumene hydroperoxide = 0,297 moles/l): 1 – 13 l/h; 2 – 10 l/h; 3 – 7,3 l/h.

The first parameter studied was the temperature of hydroperoxidation. The flow of oxygen was 10 l/h. Figure 1 illustrates the kinetics curves on three temperature values.

The curves of figure 1 show that the higher the temperature, the greater is the rate of hydroperoxidation. But on temperatures higher than 126° maximum concentration of cumene hydroperoxide in the sample decreases suddenly. From the technological point of view, the temperature 125,5° is of the most favourable.

In the following series of experiments, working with different flow of oxygen, temperature 125,5° and initial hydroperoxide content of the cumene sample 0,297 moles/l. The results are given in figure 2 that shows the concentration of cumene hydroperoxide in the cumene sample vs. the reaction temperature, at different oxygen flows.

Figure 2 shows that the rate of hydroperoxidation depends a little on oxygen flow, having in all cases a value of about $0,966 \text{ moles.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. The maximum achieved concentrations of cumene hydroperoxide, vary between 2,8 and 3,2 moles/l (42–48%). The maximum concentration of hydroperoxide is obtained by an oxygen flow equal 7,3 l/h.

We can state that the rate of hydroperoxidation increases from 0,434 to $0,966 \text{ moles.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, and maximum hydroperoxide concentration of sample from 1,8 to 2,8 moles/l, when we work with an initial hydroperoxide content of the cumene sample equal 0,297 moles/l, at 125,5° in comparison with uninitiated experiences. This improvement is due not only to the initiation of reaction, but also to the new method which has been applied.

The dependence between the increase of hydroperoxide concentration in the sample and the reaction time at different temperatures, is illustrated in figure 3.

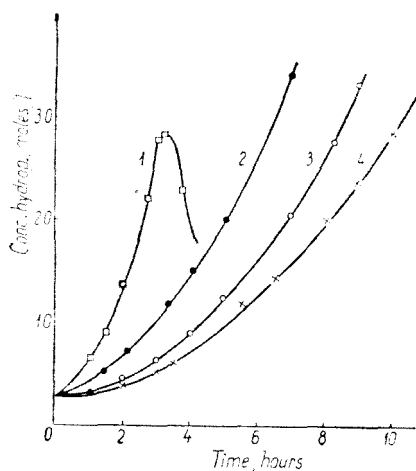


Fig. 3. Concentration variation of cumene hydroperoxide, depending on time, at different temperatures (concentration of initiator = 0,297 moles/l): 1 - 125,5°; 2 - 120°; 3 - 114°; 4 - 110°.

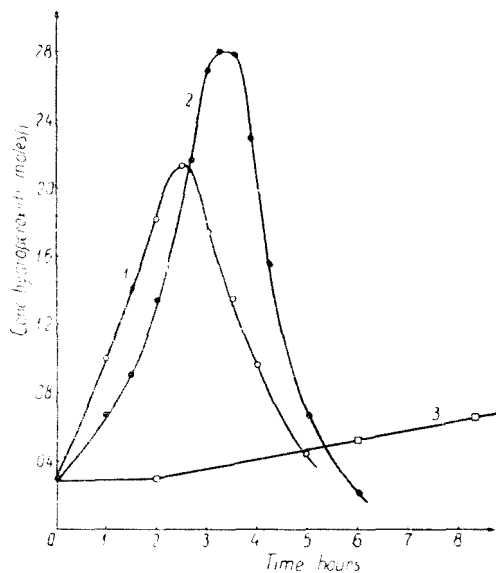


Fig. 4. Concentration variation of cumene hydroperoxide, depending on reaction time, using different initiators in amount of 0,297 moles/l: 1 - Hydroperoxide of tert. buthyl; 2 - Hydroperoxide of cumene; 3 - Hydroperoxide of ethylbenzene.

We can observe that when the reaction temperature is low, the rate of hydroperoxidation is small, in spite of the presence of the used initiator (cumene hydroperoxide). The maximum reaction rate was $0,5 \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Not only cumene hydroperoxide, but also other hydroperoxides (ethylbenzene — and tert. buthyl hydroperoxide) are used as initiators of the hydroperoxidation process. The temperature was maintained at a constant value of 125,5°. The concentration of the used initiators, was 0,297 moles/l. The experimental data are illustrated in figure 4.

The curve of figure 4 show that the maximum reaction rate has been obtained by using tert. buthyl hydroperoxide as initiator; but the maximum concentration of the hydroperoxide sample was obtained when we used cumene hydroperoxide as initiator. It is possible that fast thermal decomposition of initiator is produced in the first case, generating products able to decompose the accumulated hydroperoxide. Ethylbenzene hydroperoxide is proved to be an unsuitable initiator.

The last parameter studied was the concentration of cumene in the cumene samples subjected to hydroperoxidation. Menochlorbenzene was used as solvent and cumene hydroperoxide as initiator (0,297 moles/l). The results obtained in this series of experiences are illustrated in figure 5, which plots the concentration of cumene hydroperoxide in the sample vs. the reaction time, at the temperature of 125,5°, with samples of different cumene content.

The diagram of figure 5 shows that maximum hydroperoxidation rate is achieved by using samples of 100% cumene.

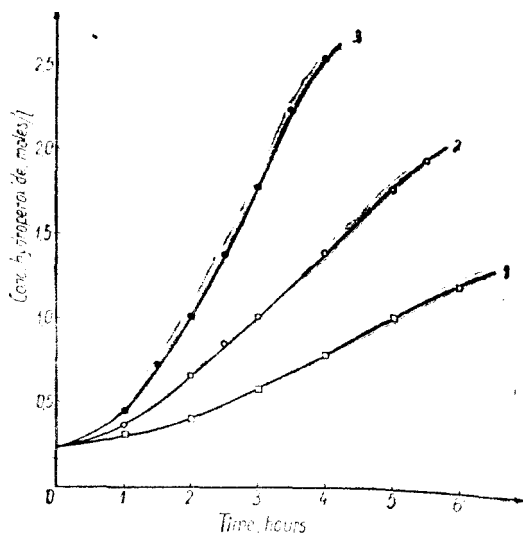


Fig. 5. Concentration variation of cumene hydroperoxide, depending on time, using different initial concentrations of cumene (the amount of the initiator = 0,297 moles/l; $t = 125,5^\circ$): 1 - 4,487 moles/l; 2 - 5,385 moles/l; 3 - 6,282 moles/l.

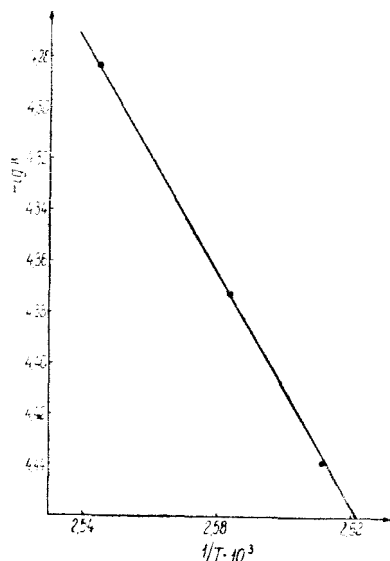


Fig. 6. Relation between $\lg k$ and $1/T$.

On the basis of the experimental results obtained, we can state that the hydroperoxidation of cumene is an autocatalysed process which can be described by the following kinetics relation:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a+b} \cdot \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$$

where a is concentration of cumene in the sample, moles/l;

b — concentration of initiator, moles/l;

x — the quantities of cumene transformed up to moment t , moles/l.

The activation energy of the hydroperoxidation process is determined from pairs of $\lg k$ and $1/T$ values, corresponding to the three chosen temperatures (see figure 6), becomes equal to 9,6 kcal.

It should be mentioned, that the value obtained for activation energy is in a good concordance with the rule of M. Polanyi which shows that the activation energy of the processes in which free radicals and molecules similar to them take part, should be calculated by the relation:

$$E = 11,5 - q \cdot a$$

where a is a constant characteristic of homologous series of the studied substance;

q — the reaction heat of hydroperoxidation process.

Conclusions. On the basis of the experimental results obtained by hydroperoxidation of cumene with oxygen at the liquid/gas interface, one can draw the following conclusions:

— the higher the temperature, the greater is the rate of hydroperoxidation. From the technological point of view, the temperature 125° is the best:

— by applying the method of hydroperoxidation at the liquid/gas interface a higher concentration of cumene hydroperoxide has been realised (the increase was 60%) [22];

— the activation energy of hydroperoxidation of cumene with oxygen at the liquid/gas interface becomes 9,6 kcal/mol.

(Received May 28, 1970)

REFERENCES

1. Vodnár, I., Patent of S.R. Romania, Nr. 51928 (1969).
2. Vodnár, I. J. appl. Chem., **20**, 99 (1970), London.
3. Vodnár, I., Patent of S.R.R.omania, Nr. inreg. 60195 (1969).
4. Karnozhitzky, V. J., *Chemie et Industrie*, **93**, 56 (1965).
5. Hock, H. and Kropf, H. *Angew. Chem*, **69**,313 (1957).
6. Hock, H. and Lang S. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77**, 257 (1944).
7. Mellwille H. W. and Richards, J. *Chem. Soc.*, **1954**, 944.
8. Armstrong, G. and Quin, D. J. *Chem. Soc.*, **1950**, 666.
9. Tolopko, D. K. *Doklady Akad. Nau. S.S.S.R.*, **104**, 101 (1955).
10. Mitzkevich, N. I. Soroko, T. I. and Erofeev, B. V., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **115**, 103(1957).
11. Moldavskij, B. L. and Belostotzkaja, I. L., *Zhur. priklad. khim.*, **31**, 1885 (1958).
12. Erofeev, B. V. and Soroko, T. I. *Zhur. priklad. khim.*, **33**, 903 (1960).
13. Simanov, V. A. and Nemtsov, M. S., *Zhur. obshchej khim.*, **30**, 1420 (1960).
14. Russell, G. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1955).
15. Blanchard, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4548 (1959).
16. Redoshkin, B. A. and Shushunov, V. A., *Trudy po khimi khim. tekhnol.*, **1**, 157 (1961), Gorkij..
17. Kruzhalov, B. D. and Sergeev, P. G., *Khim. nauka i Prom.*, **1**, 287 (1956).
18. Nemtsov, M. S., Radchenko, I. I. and Fisser, L.S., *Khim. nauka i Prom.*, **2**, 306 (1957).
19. Antonovskij, V. and Makaletz, B., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **140**, 1070 (1961).
20. Brodskij, A., *Zhur. obshchej khim.*, **32**, 758 (1962).
21. Vodnár, I., *Rev. Chim.*, **20**, 291 (1969), Bucharest.
22. Vodnár, I. and Costin, D., *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, Chemia*, **15**, (1) 55 (1970).
23. Redoshkin, B.A., Shushunov, V. A. and Kurochkin, N. I., *Trudy po khim. i khim. tekhnol.*, **1**, 3 (1960), Gorkij.
24. Raley, H., Rust, F. and Vaughan, W. J. *Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1336 (1948).

HYDROPEROXIDAREA SUBSTANTELOR ORGANICE ÎN PELICULĂ DE LICHID (II)

Hidroperoxidarea cumenului cu oxigen

(Rezumat)

În lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute la hidroperoxidarea cumenului prin metoda cu peliculă de lichid [1-3]. Drept agent de hidroperoxidare s-a utilizat oxigen tehnic purificat, iar ca inițiatori de reacție hidroperoxidizii de cumen, de etilbenzen și de terț. butil. Hidroperoxidarea s-a studiat în funcție de diferiți parametri (temperatura, debitul de oxigen, concentrația cuu-

nului și felul inițiatorului). Pe baza rezultatelor experimentale se descrie cinetica reacției, se calculează energia de activare și se indică condițiile optime de hidroperoxidare.

Timpul necesar atingerii concentrației maxime de hidroperoxid de cumen, prin aplicarea metodei cu peliculă de lichid, se reduce cu cca 90% în comparație cu metoda clasică [22].

ГИДРОПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОЙ ПЛЁНКЕ (II)

Гидропероксидирование кумола кислородом

(Резюме)

В работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при гидропероксидировании кумола методом жидкой плёнки [1—3]. В качестве агента гидропероксидирования использован очищенный технический кислород, а в качестве инициаторов реакции — гидроперекиси кумола, этилбензола и трет-бутила. Гидропероксидирование изучено в зависимости от различных параметров (температура, расход кислорода, концентрация кумола и вид инициатора). На основе экспериментальных результатов описывается кинетика реакции, вычисляется энергия активации и указываются оптимальные условия гидропероксидирования.

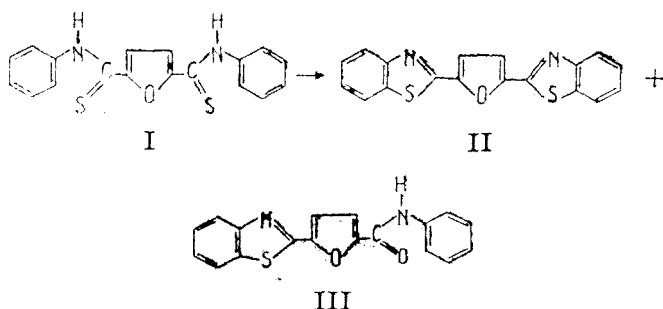
Время, необходимое для достижения максимальной концентрации гидроперекиси кумола, путём применения метода жидкой плёнки, сокращается на приблизит. 90% по сравнению с классическим методом [22].

DERIVATIVES OF FURAN (IX)*

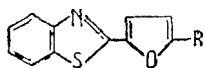
The anilide of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid

VALER FĂRCĂȘAN, FLORICA PAIU and ILEANA BALÁZS

In the course of our investigations concerning the Jacobson reaction in the furan series, we noted [2] the formation of a by-product in the oxidation of the furan-2,5-dicarboxylic acid dithioanilide (I) to 2,5-bis-(2-benzothiazolyl)-furan (II). The elementary analysis and the IR-spectrum of the by-product suggested that this compound is the anilide of the 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid (III).



In order to check the validity of this assumption, the preparation of III by an independent route was necessary. A very suitable starting matter for this synthesis appeared to be the 5-(2-benzothiazolyl)-2-formyl-furan (IV) [3].



IV: R = CHO; V: R = COOH; VI: R = CHNOH; VII: R = CN;
VIII: R = COCl

The first step consisted in the oxidation of the formyl derivative IV with hydrogen peroxide to the 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid (V). Since with some substituted furans ring cleavage is reported to occur during hydrogen peroxide oxidation [4], we decide to prepare the acid V by an alternative route, as an additional proof of its structure. Thus, by converting the aldehyde IV into

* Part VIII see [1].

the corresponding oxime VI [3] and by dehydrating the latter, we obtained the 5-(2-benzothiazolyl)-2-cyano-furan (VII), which was then hydrolyzed to the acid V. The identity of the samples of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid obtained in these two ways demonstrated that in our case there is no ring cleavage and that the one-step conversion of IV into V by hydrogen peroxide can be used for preparative purposes.

The acid V thus obtained was converted into the corresponding acyl chloride (VIII), which on reacting with aniline gave 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid anilide (III). The melting point as well as the IR and electronic spectra of this substance are identical to those of the by-product isolated in the oxidation of the dithioanilide I. Our assumptions concerning the structure of the mentioned by-product [2] were thus confirmed.

The preparation of the anilide III provided the opportunity of making a comparison between this compound and the already known anilide of the furan-2-carboxylic acid (IX) [5], in order to get more information about the interaction of the furan and benzothiazol rings.

With this aim in view we recorded and analyzed the IR spectra of the anilides III and IX, with special emphasis on the amide I band (ν_{CO}) which is known to provide valuable insights on the effects exerted by the substituents in such compounds [6]. The ν_{CO} bands of III and IX were found to be $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ apart, and for a better understanding of this fact we decided to extend our spectral investigations upon another structurally related anilide, namely benzothiazolyl-2-carboxylic acid anilide (X).

Table 7

Amide I bands (ν_{CO}) in the IR spectra of the anilides

Substances	$\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$
Anilide of furan-2-carboxylic acid (IX)	1660 [7]
Anilide of benzothiazolyl-2-carboxylic acid (X)	1683
Anilide of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid(III)	1683

The data listed in Table 1 clearly point out the differences between the influences exerted by the furan and benzothiazol rings upon the neighbouring anilide groups. The benzothiazol ring having an acceptor character, the ν_{CO} band is situated at significantly higher wave numbers in compound X. The fact that the ν_{CO} band of the substance III is located at the same wave number as that of X, but $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ higher than the one of the parent anilide IX, stresses the influence of the substituent and allows the conclusion to be drawn that the electron-attracting effect of the benzothiazol ring is transmitted almost unaltered through the furan nucleus in the ground state.

These information regarding the interaction of the furan and benzothiazole ring, together with experiments going on in our laboratory, concerning the mechanism of the Jacobson reaction, will be useful for the interpretation of the behaviour of the furan-2,5-dicarboxylic acid dithioanilide (I), in oxidation reactions where benzothiazolyl-furans are formed. Future papers will be devoted to these topics.

Experimental*

5-(2-Benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid (V). a) To 1 g IV [3] dissolved in 8 ml pyridine, 2 ml hydrogen peroxide were added in four portions at 15 minutes intervals and the mixture was boiled for 1 hour. After cooling the mixture was poured into 100 ml water and acidulated with hydrochloric acid. The precipitate was filtered, dissolved in 60 ml hot dimethylformamide, in the presence of charcoal, filtered and to the boiling solution water was added until a weak opalescence was observed. After cooling 0.9 g (83%) pure substance precipitated. White needles, m.p. 273°C, soluble in hot ethanol and benzene but not in chloroform.

$C_{12}H_7NO_3S$ (245.2) Calcd. C 58.76 H 2.87 N 5.71
Found C 58.90 H 2.71 N 6.20

b) A suspension of 0.4 g VII in 7 ml concentrated hydrochloric acid was boiled on an oil-bath ($\sim 140^\circ\text{C}$) for 3 hours. After cooling the precipitate was filtered and 0.4 g (92%) crude product were obtained. This was purified as described above. The pure substance melts at 273°C. The mixed melting point with the product prepared by method a) shows no depression.

5-(2-Benzothiazolyl)-2-cyano-furan (VII). The oxime VI [3], 1 g, was boiled with 4 ml acetic anhydride for 1 hour on an oil-bath ($\sim 140^\circ\text{C}$). After cooling the precipitate was filtered and washed with a small amount of ethanol yielding 0.7 g (75%) of the pure product. Light-brown plates, m.p. 194°C. The nitril VII is soluble in benzene and chloroform, and can be recrystallized from glacial acetic acid or ethanol.

$C_{12}H_6N_2OS$ (226.2) Calcd. N 12.38
Found N 12.71

Anilide of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid (III). A mixture of 0.5 g V and 5 ml thionyl chloride was boiled on a steam-bath for 30 minutes, then the excess thionyl chloride was removed by distillation. The residue was dissolved in 10 ml benzene and treated with 2 ml aniline and 2 ml pyridine. The mixture was then heated on a steam-bath for 30 minutes, cooled and acidified with hydrochloric acid. The precipitate was filtered and washed with water, giving 0.6 g (65%) crude product. This was boiled with 30 ml glacial acetic acid in the presence of charcoal (small amount), filtered and the solution treated with 40 ml ethanol, 70 ml concentrated ammonia and 80 ml water. After cooling the pure III precipitated as radial concretions of yellow-cream crystals, m.p. 238–239°C. The substance is very poorly soluble in xylene, ethanol, acetone and ethyl-acetate, slightly soluble in chloroform, but soluble in hot glacial acetic acid. $UV_{\lambda_{\max}}$ 334 nm.

$C_{18}H_{12}N_2O_2S$ (320.4) Calcd. C 67.48 H 3.77 N 8.74
Found C 67.24 H 3.75 N 8.73

The identity of this compound with the by-product obtained in the oxidation of furan-2,5-dicarboxylic acid dithioanilide (I), [2] was established after purifying the by-product in the above described manner when its melting point rises from 226–227°C to 238–239°C.

The anilides of benzothiazolyl-2-carboxylic acid (X) [8] and furan-2-carboxylic acid (IX) [5] were prepared after literature data.

(Received May 26, 1970)

REFERENCES

1. V. Fărcășan and Florica Paiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chim. **13** (2) 103 (1968).
2. V. Fărcășan and Ileana Balázs, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chim. **13**, (1), 123 (1968).
3. V. Fărcășan and Florica Paiu, forthcoming work.

* The melting points were determined in capillaries and are uncorrected.

The electronic spectra were recorded in chloroform on a DK-2A Beckmann spectrophotometer. For recording the IR-spectra a UNICAM SP 200 G spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets.

The elementary analyses and the recording of spectra were performed in the laboratories of the Institute of Chemistry of the Ministry of Education, Cluj.

4. P. B o s s h a r d and C. H. E u g s t e r, *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Ed. by A. R. Katritzky and A. J. Boulton. Academic Press. New York and London, 1966, v. 7, p. 447.
5. E. B a u m, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 2949 (1904).
6. M. A v r a m and G h. D. M a t e e s c u, *Spectroscopia în infraroșu și aplicații în chimia organică*. Ed. tehnică București, 1966, p. 502.
7. A a g e J a r t, Acta Polytech. Scand. Chem. Met. Ser. No **44**, 54 (1965) via C. A. **64**, 12504 f (1966).
8. A. R e i s s e r t, Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 3708 (1904).

DERIVAȚI AI FURANULUI (IX)

Anilida acidului 5-(2-benzotiazolil)-furan-2-carboxilic

(R e z u m a t)

Pornind de la acidul 5-(2-benzotiazolil)-furan-2-carboxilic (V), obținut prin oxidarea lui IV și prin hidroliza lui VII, s-a preparat anilida III, care s-a dovedit a fi identică cu produsul secundar izolat la oxidarea ditioanilidei acidului furan-2,5-dicarboxilic (I). Analiza vibrațiilor ν_{CO} în spectrele compușilor III, IX și X arată că în 5-(2-benzotiazolil)-furanii substituiți în 2, efectul atrăgător de electroni al nucleului benzotiazolic se transmite prin ciclul furanic.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (IX)

Анирид 5-(2-бензотиазолл)-фуран-2-карбоновой кислоты

(Р е з ю м е)

Исходя из 5-(2-бензотиазолл)-фуран-2-карбоновой кислоты (V), полученной окислением соединения IV и гидролизом соединения VII, авторы получили анирид III, который оказался идентичным с второстепенным продуктом, изолированным при окислении дитиоанилиды фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (I). Анализ вибраций ν_{CO} в спектрах соединений III, IX и X показывает, что в 5-(2-бензотиазолл)-фуранах, замещенных в 2, электроннопритягательный эффект бензотиазольного ядра передаётся через фурановый цикл.

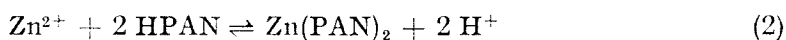
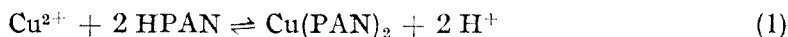
TITRAREA EXTRACTIVĂ A CUPRULUI ȘI ZINCULUI CU PUNCT FINAL ÎNDEPĂRTAT

de

LUCIA GEORGESCU și IOAN AL. CRIȘAN

Titrimetria extractivă este un capitol în plină dezvoltare, cu toate că primele determinări au fost făcute acum 35 de ani [1]. O dată cu introducerea indicatorilor metalo-cromici, în titrimetria extractivă au apărut noi posibilități pentru căutarea unor metode titrimetrice de determinare a cantităților din ce în ce mai mici de substanță.

Unul dintre indicatorii metalo-cromici mult folosiți în complexometrie este piridil-azo-naftolul (notat prescurtat PAN), care prezintă perspective interesante pentru titrările extractive. În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă de determinare a cuprului și zincului prin titrare extractivă cu soluție de PAN în tetraclorură de carbon. Reacțiile de titrare sînt:



Pentru aceste titrări se pot scrie următoarele relații [2]:

$$\bar{C}_{\text{Cu}^{2+}} = \bar{f}_1 \cdot \bar{V}_{\text{min}} + \bar{f}_1 \cdot \bar{V}_i \quad (3)$$

$$\bar{C}_{\text{Zn}^{2+}} = \bar{f}_2 \cdot \bar{V}_{\text{min}} + \bar{f}_2 \cdot \bar{V}_i \quad (4)$$

cu ajutorul cărora se pot calcula concentrațiile medii $\bar{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ și $\bar{C}_{\text{Zn}^{2+}}$ în funcție de pantele cele mai probabile \bar{f}_1 și \bar{f}_2 și în funcție de volumul de soluție titrantă \bar{V}_i folosit în fiecare caz. Aici \bar{V}_{min} este volumul minim de soluție cu care se poate face titrarea, iar \bar{f}_1 și \bar{f}_2 se calculează prin metoda celor mai mici pătrate.

Pe baza reacțiilor (1) și (2) se pot calcula funcțiile teoretice [2]:

$$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 1,275 \cdot 10^{-4} \cdot V \text{ g} \quad (5)$$

$$\text{C}_{\text{Zn}^{2+}} = 1,320 \cdot 10^{-4} \cdot V \text{ g} \quad (6)$$

unde V este volumul de soluție de PAN în CCl_4 de molaritate exactă, exprimată în cm^3 . Aceste funcții au fost corectate pentru soluția de PAN aproximativ 0,1% de titru $T = 0,00114$ când rezultă:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 145,453 \cdot v \text{ } \mu\text{g} \quad (7)$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 149,665 \cdot v \text{ } \mu\text{g} \quad (8)$$

unde v este numărul de cm^3 de soluție titrantă de concentrație indicată, folosiți la titrare.

Modul de lucru. Proba de 10–50 cm^3 soluție 10^{-4} M aflată într-o pilnic de separare de formă cilindrică s-a tratat cu 1–2 cm^3 soluție de amoniac concentrat și apoi s-a titrat cu o soluție de PAN 0,1% în CCl_4 . Soluția titrantă s-a adăugat în porțiuni de 0,1–0,03 cm^3 dintr-o biuretă de 2 cm^3 . După fiecare porțiune de reactiv adăugat, pilnicul s-a agitat puternic timp de 1 minut, apoi s-a lăsat în repaus și s-a îndepărtat faza organică intens colorată în roșu, atita timp cit în soluție este prezent ionul de determinat. Sfârșitul titrării se sesizează ușor prin schimbarea culorii, din roșu intens în galben, a emulsiei separate prin agitarea pilnicului.

Cu ajutorul acestei metode s-au efectuat titrări pe soluții pure de Cu^{2+} și Zn^{2+} , când s-au obținut rezultatele trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Ionul	cm^3 soluție 10^{-4} M luați în lucru	cm^3 PAN folosiți				
		1	2	3	4	Medie
Cu^{2+}	5	0,25	0,23	0,20	0,20	0,22
	10	0,45	0,45	0,43	0,40	0,44
	20	0,90	0,90	0,90	0,85	0,88
	30	1,38	1,36	1,34	1,32	1,35
Zn^{2+}	5	0,25	0,21	0,20	0,20	0,21
	10	0,46	0,45	0,43	0,42	0,44
	20	0,95	0,90	0,86	0,85	0,89
	30	1,35	1,30	1,30	1,30	1,31

Datele tabelului 1 au fost prelucrate statistic, iar parametrii statistici obținuți sînt dați în tabelul 2.

Tabel 2

Ionul	cm^3 probă	$s_{P_{ij}}$	$s_{P_{ij}}^2$	$s_{\bar{P}_i}$	$s_{\bar{P}_j}^2$
Cu^{2+}	5	$7,746 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,873 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
	10	$7,937 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,980 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$
	20	$8,366 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$4,183 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
	30	$7,071 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,532 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
		$\bar{s}_{P_{ij}} = 7,780 \cdot 10^{-3}$		$\bar{s}_{\bar{P}_i} = 3,892 \cdot 10^{-3}$	
Zn^{2+}	5	$7,746 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,873 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
	10	$5,477 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,886 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-5}$
	20	$14,352 \cdot 10^{-3}$	$20,6 \cdot 10^{-5}$	$7,251 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$
	30	$8,124 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$5,000 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$
		$\bar{s}_{P_{ij}} = 8,924 \cdot 10^{-3}$		$\bar{s}_{\bar{P}_i} = 4,752 \cdot 10^{-3}$	

În tabelul 2 $s_{v_{ij}}$ este eroarea medie patrată de selecție a unei determinări pentru o concentrație dată, $s_{v_{ij}}^2$ este dispersia de selecție a unei determinări pentru o concentrație dată, s_{v_i} este eroarea medie pătratică de selecție a mediei unui șir de determinări pentru o concentrație dată, iar $s_{v_i}^2$ este dispersia de selecție a mediei unui șir de determinări pentru o concentrație dată. Cu ajutorul acestor parametri s-au calculat mediile $\bar{s}_{v_{ij}}$ și \bar{s}_{v_i} care caracterizează eroarea medie pătratică de selecție a unei determinări oarecare și a unei medii oarecare de-a lungul întregului domeniu de concentrații pe care se poate aplica noua metodă titrimetrică.

Cu ajutorul datelor din tabelul 1, apelîndu-se la formulele cunoscute din statistica liniei drepte, s-au calculat dreptele cele mai probabile:

$$C_{Cu^{2+}} = 1,532 + 140,788 \cdot v \text{ } \mu\text{g} \quad (9)$$

$$C_{Zn^{2+}} = 0,494 + 148,418 \cdot v \text{ } \mu\text{g} \quad (10)$$

Pentru că dreapta cea mai probabilă nu se suprapune exact peste cea teoretică corectată pe un larg domeniu de concentrații este necesar să se calculeze domeniul de aplicabilitate al metodei, adică al concentrației minime și maxime între care metoda poate da rezultate corecte în limita erorilor maxime admise la titrare.

În cazul titrării extractive volumul cel mai mic de soluție titrantă care poate fi separat este $v_{\min} = 0,03 \text{ cm}^3$. Înlocuind v_{\min} în relațiile (7), (8) și (9), (10) rezultă concentrațiile minime corespunzătoare dreptelor teoretice corectate:

$$C_{\min} = 145,453 \cdot 0,03 = 4,363 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+} \quad (11)$$

$$C_{\min} = 149,665 \cdot 0,03 = 4,489 \text{ } \mu\text{g Zn}^{2+} \quad (12)$$

și corespunzătoare dreptelor celor mai probabile:

$$C_{\text{miu}} = 1,532 + 140,788 \cdot 0,03 = 5,755 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+} \quad (13)$$

$$C_{\text{miu}} = 0,494 + 148,418 \cdot 0,03 = 4,947 \text{ } \mu\text{g Zn}^{2+} \quad (14)$$

Știind că $\bar{s}_{ci} = f \cdot \bar{s}_{vi}$ deci $\bar{s}_{Cu^{2+}} = 0,5479$ și $\bar{s}_{Zn^{2+}} = 0,7053$ s-a calculat:

$$t_{Cu^{2+}} = \frac{|4,363 - 5,755|}{0,5479} = 2,539 < 5,84 = t_{k=3, Q=0,99} \quad (15)$$

$$t_{Zn^{2+}} = \frac{|4,489 - 4,947|}{0,7053} = 0,648 < 5,84 = t_{k=3, Q=0,99} \quad (16)$$

deci condiția ca $t_{\text{exp}} < t_{k,Q}$ este satisfăcută pentru concentrațiile minime.

Pentru a afla limita C_{\max} pînă la care diferența dintre concentrația calculată cu dreapta teoretică corectată și cu dreapta cea mai probabilă nu este semnificativă se calculează pentru cupru:

$$V_{\max} \leq \frac{5,84 \cdot 0,5779 + 1,532}{145,453 - 140,788} = 1,02 \text{ cm}^3 \quad (17)$$

iar pentru zinc:

$$V_{\max} \leq \frac{5,84 \cdot 0,7053 + 0,494}{149,666 - 148,418} = 2,99 \text{ cm}^3 \quad (18)$$

Înlocuind aceste valori în (3), (4), se obține:

$$C_{\max} = 145,135 \mu\text{g Cu}^{2+} \quad (19)$$

$$C_{\max} = 223,121 \mu\text{g Zn}^{2+} \quad (20)$$

Probele de analizat se vor lua deci astfel ca să corespundă intervalului:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} \in [5,755, 145,135] (\mu\text{g Cu}^{2+}) \quad (21)$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} \in [4,947, 223,121] (\mu\text{g Zn}^{2+}) \quad (22)$$

Pe baza datelor tabelului 1, cu ajutorul dreptelor celor mai probabile, s-au calculat datele din tabelul 3.

Tabel 3

Ionul	μg		Diferența	
	luat	aflat	μg	%
Cu^{2+}	31,77	31,13	0,65	2,04
	63,54	63,47	0,07	0,11
	127,08	125,42	1,66	1,10
	190,62	191,59	0,97	0,51
Zn^{2+}	32,69	31,66	1,03	3,15
	65,38	65,79	0,41	0,62
	130,76	132,58	1,82	1,09
	196,14	194,22	1,92	0,97

Din tabelul 3 rezultă că există o bună concordanță între cantitățile luate și cele aflate, în cadrul limitelor calculate.

Această metodă de titrare extractivă cu punct final îndepărtat, verificată statistic, a fost folosită pentru determinarea sumei ionilor respectivi din apa potabilă, exprimată în Cu^{2+} . S-au luat probe de apă de câte 50 cm^3 care s-au titrat după procedeul descris. Pe baza unei medii obținute din patru titrări s-a constatat că apa potabilă analizată conține $16,14 \mu\text{g Cu}^{2+}/100 \text{ cm}^3$.

Determinarea acestor ioni din apă prin titrarea extractivă descrisă are avantajul că nu necesită o concentrare prealabilă a apei, așa cum se procedează în mod obișnuit. În plus metoda este simplă și ușor de aplicat în orice laborator, deoarece nu necesită decât o microbiuretă și o pîlnie cilindrică de separare de format mic (care poate fi numită „pîlnie de titrare extractivă”).

(Intrat în redacție la 4 iunie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Fischer, G. Leopoldi, H. Usler, Z. analyt. Chem. **101**, 1(1935).
2. I. Al. Crișan, L. Georgescu, A. V. Nechita, Buletinul Institutului Pedagogic de 3 ani, Baia Mare, 1969, Seria B, pg. 227.

ЭКСТРАКТИВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ЦИНКА И МЕДИ С УДАЛЁННОЙ КОНЕЧНОЙ
ТОЧКОЙ

(Резюме)

Приводится новый метод определения меди и цинка путём титрования пиридилазо-нафтолом. До точки эквивалентности удаляется каждая экстрагированная часть. Метод проверен статистически и установлено, что наиболее вероятная функция определения правильно оценивает теоретическую функцию определения.

TITRAGE EXTRACTIF DU CUIVRE ET DU ZINC À POINT FINAL ÉLOIGNÉ

(Résumé)

Les auteurs présentent une nouvelle méthode de détermination du cuivre et du zinc, par titrage au pyridyl-azo-naphtol. Jusqu'au point d'équivalence on écarte chaque portion extraite. La méthode a été vérifiée par des statistiques et l'on a constaté que la fonction de détermination la plus probable donne une estimation correcte de la fonction théorique de détermination.

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR PROMOTATE CU DIOXIZI METALICI (I)

Prepararea și studiul acidității sistemelor Al_2O_3 — CeO_2

de

AUGUSTIN POP și NICU DULĂMIȚĂ

Catalizatorii solizi acizi prezintă o importanță deosebită în industria petrochimică în procese industriale de cracare, izomerizare, alchilare, ciclizare, polimerizare sau ca suportți la prepararea catalizatorilor bifuncționali.

Dintre aceștia cei mai importanți sînt: oxidul de aluminiu (modificările η sau γ) [1—3], alumosilicea [4—9], silice-oxid de zirconiu [10] etc. Oxizii componenți ai acestor catalizatori sînt stabili din punct de vedere termic și se comportă ca substanțe cu caracter acid.

Această aciditate este repartizată, neuniform pe suprafața solidului, sub formă de centri acizi de țării diferite.

Proprietățile catalitice ale sistemelor oxidice menționate se atribuie tocmai acțiunii unor asemenea centri acizi superficiali.

Natura lor adevărată (protonică sau neprotonică) constituie și în prezent obiectul unor discuții contradictorii.

Astfel, s-a dovedit că oxidul de aluminiu are centri acizi de tip neprotonic [1], iar aluminosilicea posedă ambele tipuri de centri acizi [11, 12].

Independent de natura centrilor acizi, aciditatea superficială depinde atît de raportul componentilor, cît și de istoria obținerii sistemelor catalitice și de tratamentul termic aplicat [13—17].

Pornind de la aceste considerații, autorii și-au propus să studieze proprietățile fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxid de ceriu în diferite procese de transformare a hidrocarburilor.

În această lucrare, în primă etapă, se studiază proprietățile acide ale acestor sisteme, în funcție de compoziție, condițiile de preparare și de tratament termic.

Partea experimentală 1. Prepararea oxizilor miești. În condiții diferite, s-au preparat prin coprecipitare două serii de sisteme $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $\text{Ce}(\text{OH})_4$ cu aceeași compoziție chimică, după cum se arată în cele ce urmează:

În prima serie de sisteme, notată cu A, soluțiile pure de azotat de aluminiu și azotat de ceriu și amoniu, amestecate în raportul corespunzător se diluează la 5 litri. Soluția obținută se încălzește la 60—65°C și se precipită prin adăugare treptată timp de 30 minute și agitare continuă cu o soluție de carbonat de amoniu 10% pînă la $\text{pH}=8$. Se continuă agitarea și încălzirea sistemelor încă 100 minute. După aceasta, precipitatele obținute se filtrează, se spală și se usucă.

În a doua serie de sisteme, notată cu B, soluția azotaților s-a adăugat în timp de 30 minute în aceleași condiții de agitare, peste soluția de carbonat de amoniu 10%, la temperatura camerei. În continuare, precipitatele s-au lăsat în repaus timp de 10 zile, la pH = 8, după care s-au fiert 30 minute și apoi s-au prelucrat. După filtrare, toate precipitatele s-au spălat cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a ionului azotat, s-au uscat în etuvă la 105°C timp de 30 ore și s-au trecut prin sita de 10.000 ochiuri pe cm².

Compoziția chimică și pierderea de apă a sistemelor studiate, exprimată în procente greutate, se află în tabelele 1 și 2.

Tabel 1

Compoziția și pierderea de apă a sistemelor seriei A

Nr. crt.	Compoziția % greutate		Pierderea de apă în % greutate							
			Temperatura de tratare termică în °C							
			Al ₂ O ₃	CeO ₂	300	400	460	500	600	700
1	100	0	12,0	30,0	37,2	41,8	44,1	44,6	45,1	45,5
2	98	2	21,0	30,4	34,4	36,0	36,8	37,4	38,0	38,4
3	96	4	22,4	28,0	32,0	33,7	34,4	35,0	35,2	35,6
4	94	6	22,5	28,3	31,7	32,4	33,0	33,6	34,0	34,3
5	92	8	21,3	25,1	29,9	30,3	31,9	32,9	33,2	33,9
6	90	10	20,6	27,0	30,0	31,3	32,6	33,0	33,4	33,6
7	80	20	20,4	25,6	27,0	28,3	29,2	29,6	30,0	30,4
8	70	30	17,0	22,5	26,5	27,0	28,2	29,3	29,9	30,1
9	60	40	18,0	23,0	25,5	26,7	28,0	28,6	29,0	29,2
10	50	50	20,3	23,0	24,5	25,0	25,8	26,0	26,2	26,5

Tabel 2

Compoziția și pierderea de apă a sistemelor seriei B

Nr. crt.	Compoziția % greutate		Pierderea de apă în % greutate							
			Temperatura de tratarea termică °C							
			Al ₂ O ₃	CeO ₂	300	400	460	500	600	700
1	100	0	16,2	23,5	28,0	29,7	31,2	31,8	32,4	33,0
2	98	2	12,0	17,4	23,0	25,2	27,0	27,5	28,0	28,2
3	96	4	9,0	14,5	20,0	23,0	25,1	26,0	26,2	26,3
4	94	6	10,0	15,0	20,0	22,4	25,0	25,4	26,0	26,2
5	92	8	12,5	17,5	21,0	22,5	24,0	24,5	25,0	25,3
6	90	10	13,5	18,5	22,0	22,5	24,3	24,8	25,0	25,1
7	80	20	8,1	12,5	17,5	21,0	23,9	24,4	24,9	25,0
8	70	30	16,5	21,0	22,7	23,2	23,8	24,1	24,3	24,5
9	60	40	14,7	19,5	21,0	21,8	22,0	24,0	24,1	24,2
10	50	50	15,0	17,3	19,2	20,1	21,1	21,8	22,2	22,4

Sistemele, notate cu 1 și 6–10 în tabelele 1 și 2, s-au supus tratamentului termic, în curent de aer la temperaturi cuprinse între 300 și 800 °C, de la 4 pînă la 18 ore, în timp ce sistemele 2–5 ale ambelor serii au fost tratate la 460 °C timp de 4 ore.

2. Măsurarea acidității superficiale. Aciditatea sistemelor din tabelele 1 și 2 s-a determinat astfel:

a) Aciditatea totală, prin titrare cu metoxid de potasiu (KOCH₃) în mediu de dimetilformamidă după M u n z i n g și colaboratorii [18] sau cu n-butilamină (Bu-NH₂) în mediu de benzen [19–22] folosind ca indicator ortonitroanilina, în ambele cazuri.

b) Aciditatea protonică, prin titrare cu n-butilamină în mediu de benzen, după H i r s c h l e r [23], în prezență de trifenilcarbinol.

Măsurătorile făcute prin metoda schimbului ionic cu acetat de amoniu [24], cit și prin tehnica indicată la punctul *b*, au dovedit că sistemele studiate nu au aciditate protonică.

Rezultă că aciditățile determinate după metodele indicate la punctul *a*, sint numai de natură neprotonică.

Rezultatele determinărilor experimentale sint prezentate in tabelele 3–6.

Tabel 3

Aciditatea in mval/g

Nr. crt.	Temperatura 300°C				Temperatura 400°C			
	Seria A		Seria B		Seria A		Seria B	
	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂
1	1,167	0,781	1,095	0,696	1,194	0,911	1,225	1,099
6	1,119	0,716	1,073	0,683	1,124	0,878	1,205	0,974
7	1,112	0,673	0,995	0,616	1,048	0,817	1,156	0,919
8	1,097	0,611	0,955	0,553	0,978	0,743	1,126	0,873
9	1,087	0,595	0,904	0,517	0,954	0,719	1,068	0,894
10	1,025	0,584	0,806	0,513	0,819	0,693	0,998	0,861

Tabel 4

Aciditatea in mval/g la 460°C

Nr. crt.	Seria A		Seria B	
	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂
1	1,027	0,879	1,336	1,178
2	1,154	0,991	1,432	1,211
3	1,171	1,102	1,507	1,309
4	1,334	1,237	1,631	1,463
5	1,177	1,073	1,385	1,257
6	1,033	0,865	1,335	1,171
7	0,956	0,813	1,276	1,108
8	0,878	0,766	1,259	0,977
9	0,810	0,759	1,201	0,951
10	0,741	0,741	1,1175	0,927

Tabel 5

Aciditatea in mval/g

Nr. crt.	Temperatura 500°C				Temperatura 600°C			
	Seria A		Seria B		Seria A		Seria B	
	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂
1	0,853	0,603	1,272	0,997	0,843	0,534	1,176	0,808
6	0,817	0,571	1,257	0,946	0,804	0,507	1,148	0,761
7	0,776	0,511	1,203	0,913	0,763	0,483	1,113	0,683
8	0,722	0,482	1,146	0,877	0,711	0,436	1,037	0,618
9	0,695	0,471	1,097	0,833	0,687	0,419	0,982	0,577
10	0,684	0,453	1,013	0,794	0,676	0,398	0,914	0,570

Aciditatea în mval/g

Nr. crt.	Temperatura 700°C				Temperatura 800°C			
	Seria A		Seria B		Seria A		Seria B	
	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂	KOCH ₃	Bu-NH ₂
1	0,677	0,499	1,033	0,769	0,351	0,173	0,711	0,354
6	0,641	0,452	0,947	0,718	0,306	0,113	0,665	0,301
7	0,593	0,375	0,911	0,697	0,271	0,116	0,613	0,253
8	0,533	0,372	0,887	0,631	0,239	0,101	0,581	0,196
9	0,516	0,334	0,836	0,611	0,201	0,074	0,573	0,184
10	0,501	0,232	0,819	0,588	0,201	0,061	0,554	0,118

Discutarea rezultatelor. Pierderea de apă a sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$, obținute în condiții diferite, s-a urmărit la temperaturile la care s-a făcut tratamentul termic. Din tabelele 1 și 2 se constată pierderea continuă a apei pînă la 900°C. Aproape 95% din apa reținută se îndepărtează cu destulă ușurință pînă la 460°C. În intervalul de temperatură cuprins între 460–900°C, apa reținută se îndepărtează mai greu, aflîndu-se sub formă de grupe OH, localizate la atomii de ceriu și aluminiu, pînă la 630°C. Peste această temperatură, probabil că grupele OH terminale sînt localizate la atomul de aluminiu, avînd în vedere faptul că CeO_2 nu mai reține apă [25].

Cantitatea de apă reținută scade cu creșterea conținutului în dioxid de ceriu. De asemenea sistemele seriei B rețin mai puțină apă decît cele ale seriei A, probabil datorită altor forme de gel, rezultate prin modificări în timp.

Creșterea duratei tratamentului termic, în condiții izoterme, provoacă o anume creștere a acidității, așa cum se vede din fig. 1.

Analizînd datele din tabelele 3–6, se observă că la aceeași compoziție chimică, aciditatea seriei B este mai mare decît a seriei A.

La compoziție chimică constantă, aciditatea ambelor serii crește cu creșterea temperaturii de tratament termic, ajungînd la o valoare maximă la 400°C în seria A și respectiv la 460°C în seria B.

Aciditățile înscrise în tabelele 3, 5 și 6 scad treptat o dată cu creșterea conținutului în dioxid de ceriu. Cei doi oxizi par a se comporta independent în ceea ce privește contribuția la aciditatea sistemelor.

În domeniul compozițiilor 0–10% CeO_2 (tabelul 4) se constată o interacțiune a celor doi oxizi, care se concretizează prin creșterea acidității sistemelor.

Avînd în vedere faptul că proprietățile acide cele mai pronunțate ale sistemelor studiate apar în urma tratamentului termic efectuat la temperaturi de 400–460°C, sistemele $Al_2O_3-CeO_2$ cu 0–10% CeO_2 (1–5 din tabelul 1) s-au studiat numai la temperatură de 460°C.

Variația acidității este reprezentată în fig. 2, de unde se vede că aciditatea măsurată ajunge la o valoare maximă pentru o concentrație de 6% greutate dioxid de ceriu.

Concluzii. Sistemele studiate de autori sînt acizi neprotonici de tărie moderată, cu acidități cuprinse între 1,33–1,65 mval/g. Aciditatea unor astfel de sis-

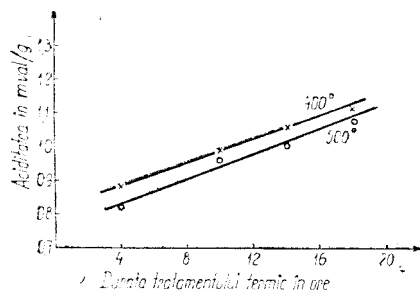


Fig. 1. Aciditatea sistemului nr. 6 din seria B, determinată cu Bu-NH_3 , în funcție de durata tratamentului termic la 400 și 500°C.

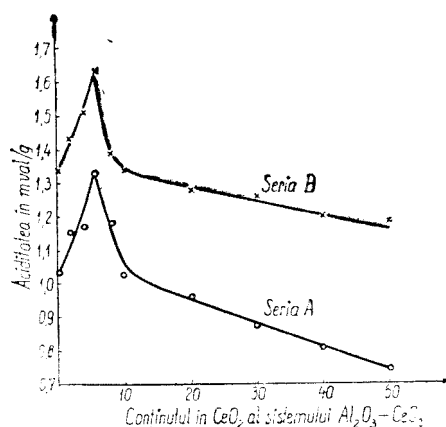


Fig. 2. Aciditatea sistemelor 1-5 din seriile A și B în funcție de compoziție la 460°C.

teme este mai mare decât a aluminei (0,79 mval/g) [26], dar mai mică decât a aluminosilicei (circa 2 mval/g) [3, 12].

Asemenea sisteme vor putea fi utilizate în procese catalitice de transformare a hidrocarburilor, similare cu cele în care s-a aplicat alumina și aluminosilicea, problemă ce va face obiectul unei lucrări viitoare.

(Intrat în redacție la 9 iunie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Pines și W. O. Haag, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
2. S. E. Tung și E. Meininch, *J. Catalysis*, **3**, 229 (1964).
3. E. R. Strich, K. Becker, H. Blume și J. Hille, *Chem. Tech.*, **17**, 489 (1965).
4. A. G. Oblad, T. H. Milliken Jr. și G. A. Mills, *Adv. Catalysis*, **3**, 208 (1951).
5. K. G. Miseroov, *Uspekhi Khim.*, **22**, 279 (1953).
6. Y. Trambouze, M. Perrin, J. L. Weill, D. Barthomeuf și M. Prettre, *Actes du deuxième congrès international de catalysis*, Paris, 1960, vol. I, Ed. Tehnică, Paris, 1961, p. 1313.
7. R. C. Hansford, *Adv. Catalysis*, **4**, 1 (1952).
8. J. D. Danforth, *Adv. Catalysis*, **9**, 556 (1957).
9. H. P. Leftin și E. Herman, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis 1964*, vol. I, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 1064.
10. V. A. Dzisko, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis 1964*, vol. I., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 422.
11. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
12. Y. Trambouze, L. de Mourgues și M. Perrin, *J. Chim. Phys.*, **51** 723 (1954).
13. B. Pispisa, *Chimica et Industria*, **48**, 1056 (1967).
14. S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1501 (1965).
15. H. Otouma, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **16**, 109 (1966); *Chem. Abstr.*, **67**, 47545 e (1967).
16. M. Giorgioni și A. Luchessi, *Chimica et Industria*, **48**, 24 (1966).
17. E. N. Rosolovskaia, O. L. Şahnovskaia și K. V. Topcieva, *Kinetica i Kataliz*, **7**, 750 (1966).
18. E. Münzing, H. Blume și H. Rost, *Z. Chem.*, **1**, 257 (1961).
19. M. W. Tamele, *Discurs. Faraday Soc.*, **8**, 270 (1950).

20. O. Johnson, J. Phys. Chem., **59**, 1827 (1955).
21. H. Benesi, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5490 (1956).
22. H. Benesi, J. Phys. Chem., **61**, 970 (1957).
23. A. E. Hirschler, J. Catalysis, **2**, 428 (1963).
24. C. J. Plank, Analyt. Chem., **24**, 1304 (1953).
25. I. S. Morozov, Zhur. neorg. Khim., **1**, 791 (1956).
26. M. Vesely și M. Indrova, Sbornik prac. chem. fac. SVST, **1965**, 87.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНОЗЁМОВ, АКТИВИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ДВУОКИСЯМИ (I)

Получение и исследование кислотности систем $Al_2O_3-CeO_2$

(Резюме)

Путём соосаждения получают два ряда систем $Al_2O_3-CeO_2$ и изучаются их кислотные свойства в зависимости от состава, условий получения и термической обработки. Изученные авторами системы являются непротоновыми кислотами умеренной крепости с кислотностью 1,33—1,63 миллиэкв./г для содержания 6% CeO_2 .

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ALUMINES ACTIVÉES PAR DES
DIOXYDES MÉTALLIQUES (I)

Préparation et étude de l'acidité des systèmes $Al_2O_3-CeO_2$

(Résumé)

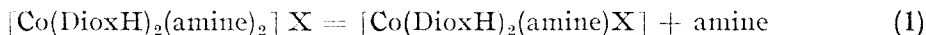
On prépare par coprécipitation deux séries de systèmes $Al_2O_3-CeO_2$ et l'on étudie leurs propriétés acides en fonction de la composition, et leurs conditions de préparation et de traitement thermique. Les systèmes étudiés par les auteurs sont des acides non-protoniques de force modérée, avec des acidités comprises entre 1,33—1,63 mval/g pour un contenu de 6% CeO_2 .

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (XXXVII)

Thermal Decomposition of Bis- α -dioximato-diamino-cobalt-(III)-complexes

IOAN ZSAKÓ

In our previous papers the thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{amine})_2]\text{X}$ type complexes has been studied, where DioxH_2 stands for a molecule of an α -dioxime, as dimethyl-glyoxime [1–2, 8, 9], 1,2-cyclohexanediondioxime (nioxime) [4, 5], or diphenylglyoxime [6, 7], "amine" stands for a molecule of aromatic or heterocyclic amine and "X" for a monovalent anion. The thermal decomposition of these complexes was studied in the conditions of thermogravimetric analysis, by performing a constant heating rate of $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Our experiments showed the first step of the pyrolysis to be a ligand exchange reaction if X is Cl, Br, I or NCS. In this reaction a molecule of amine is exchanged for the outer sphere anion and the liberated amine is volatilized:



An attempt was made to derive kinetic parameters of this substitution reaction. In this purpose Horowitz and Metzger's method [10] has been used in our first papers [1–5]. Later, we showed this method not to be correct [12] and we proposed a new procedure of deriving kinetic parameters from thermogravimetric data [12], based on Doyle's integral method [11]. This procedure uses a trial-and-error method, which can be easily programmed for electronic computers. Experimental data for the diphenyl-glyoxime derivatives [6, 7] have been worked up already by means of this method, by using a computer DACICC-1. The same method has been used in our papers [8, 9] in order to study the influence of heating rate upon the apparent kinetic parameters of reaction (1) in the case of dimethylglyoxime derivatives.

In the present paper the earlier published experimental data, concerning the thermal decomposition of nioxime derivatives [4, 5] have been worked up by means of our procedure. Description of this procedure, together with the appropriate integral tables has been published earlier [12] and some illustrative examples of its application have been given, too [6–9]. Calculations were carried out by means of an electronic computer DACICC-1. Since these calculations have been programmed only for activation energies between $E_a = 16$ and 66 kcal/mole, we were obliged in several cases, when $E_a < 16$ kcal/mole, to carry out these calculations without the aid of the computer. The following apparent reaction orders have been tried: $n = 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1$ and 2. The obtained results viz. the apparent

reaction order n , activation energy E_a , logarithm of the pre-exponential factor Z of Arrhenius' equation and the standard deviation δ , characterizing the consistency of the experimental data with the derived n and E_a values are given in table 1. The obtained E_a values are very scattered and generally very few conclusions can be drawn from them.

Table 1

Kinetic parameters of reaction (1) in the case of nioxime derivatives

Amine	X	n	E_a , kcal/mole	lg Z	
aniline	Br	0	23.3	7.2	0.0757
	I	0	24.8	9.0	0.0363
o-toluidine	NCS	0	47.2	21.3	0.1762
	Br	1	25.3	10.7	0.1719
m-toluidine	NCS	1/3	33.8	12.3	0.1787
	I	2/3	20.4	6.1	0.0929
p-toluidine	NCS	1/3	27.3	9.9	0.0436
	I	1	18.0	6.5	0.0492
o-ethylaniline	Br	1	16.5	5.8	0.0140
	I	1	20.6	8.0	0.0811
p-ethylaniline	Br	0	12.0	2.3	0.0306
	I	0	11.0	2.5	0.0415
m-xylydine	Cl	1	15.6	5.6	0.1113
	Br	1	20.3	7.6	0.0901
o-anisidine	I	1	17.9	6.5	0.0466
	Cl	1	48.9	22.6	0.0448
p-anisidine	I	1	19.6	6.9	0.1360
	NCS	1	23.4	10.1	0.0346
o-phenetidine	Br	1	9.5	1.4	0.0803
	I	0	10.1	1.8	0.0625
p-phenetidine	NCS	0	11.6	3.0	0.0488
	Br	2/3	23.0	7.4	0.0510
p-Cl-aniline	I	1	22.6	9.1	0.0424
	I	1	15.6	4.8	0.0993
m-toluidenediamine	NCS	0	16.2	5.0	0.2400
	I	0	20.0	7.1	0.1196
α -naphthylamine	NCS	0	21.5	7.6	0.0632
	I	0	17.0	4.9	0.0540
β -naphthylamine	Br	1	7.5	1.0	0.0380
	Br	0	31.0	11.8	0.1515
pyridine	I	0	22.9	7.8	0.0320
	I	1	14.8	4.2	0.0914
	I	1	33.6	14.6	0.0152

One can observe, that in all cases the apparent activation energies of the thiocyanates are larger, than those of the corresponding halogeno derivatives. In the case of the diphenylglyoximatocomplexes exactly the opposite has been reported [7].

We must newly emphasize the large influence of working conditions upon the apparent kinetic parameters which can be derived from thermogravimetric data. Thus, these kinetic parameters can characterize, to some extent, the chemical process itself, i.e. reaction (I), only if working conditions are perfectly identical. Our theoretical study concerning the shape of thermogravimetric curves [13] shows clearly, that if the volatilization of the product is hindered at the beginning of the

pyrolysis, this leads to the increase of the apparent activation energy and to the decrease of the apparent reaction order derived from the thermogravimetric curve. On the other hand, if the volatilization is hindered in the second part of the thermal decomposition, the derived activation energy values will be lower and the reaction order higher. That is why in our investigations, even by using the same thermo-balance, furnace, crucible, heating rate and weight of the sample of $100 \pm 0,3$ mg, which ensures a quite good reproducibility of the E values, with an accuracy of ± 1 kcal/mole, no trustful conclusions could have been drawn concerning the influence of the nature of the amine upon the activation energy.

In the present paper we have tried to find some connections between the kinetic parameters of reaction (1) and the nature of the coordinated dioxime. In table 2

Table 2

Influence of the coordinated dioxime upon the E_a of reaction (1) in the case of the iodides

Amine	E_a , kcal/mole		
	DH ₂	Diph.H ₂	NioxH ₂
aniline	40.8	30.1	24.8
o-toluidine	46.2	24.0	—
m-toluidine	43.7	36.5	20.4
p-toluidine	32.7	47.0	18.0
m-xylydine	31.6	27.1	17.9
o-ethylaniline	25.3	13.0	20.6
p-ethylaniline	25.2	60.0	11.0
o-anisidine	26.7	50.0	19.6
p-anisidine	41.6	10.4	10.1
o-phenetidine	33.4	—	22.6
p-phenetidine	20.4	—	15.6
p-Cl-aniline	23.6	—	20.0
p-Br-aniline	26.0	27.5	17.0
α -naphthylamine	45.6	—	22.9
pyridine	40.8	12.4	33.6
β -picoline	42.6	18.4	—

are given the activation energies of reaction (1) for the studied iodides. Data for the dimethylglyoxime (DH₂) and diphenylglyoxime (Diph.H₂) derivatives were taken from our earlier papers [6—9] and for the cyclohexanediondioxime (NioxH₂) derivatives from table 1.

As seen, the activation energies of the NioxH₂-derivatives are always smaller than those of the corresponding DH₂-derivatives. In the case of the diphenylglyoximates the general picture is not so clear. For 6 complexes the E_a value is smaller than for DH₂ derivatives and larger than for NioxH₂ ones. For 4 complexes it is even larger, than for DH₂ derivatives and for 2 complexes smaller than for the NioxH₂ derivatives.

The same data are presented for the thiocyanates in table 3. One can see, that the activation energies of the NioxH₂ derivatives generally are also smaller than for the corresponding DH₂ derivatives, but the E_a values for Diph.H₂ derivatives are always smaller than either for the DH₂, or NioxH₂ ones.

Influence of the coordinated dioxime upon E_a of reaction (1) in the case of the thiocyanates

Amine	E_a , kcal/mole		
	DH ₂	Diph. H ₂	Niox.H ₂
aniline	53.0	11.4	47.2
o-toluidine	24.1	7.5	33.8
m-toluidine	32.9	—	27.3
p-toluidine	32.0	12.0	—
m-xylydine	19.1	14.0	—
o-ethylaniline	23.5	3.0	—
p-ethylaniline	25.8	10.6	—
o-anisidine	24.4	11.0	23.4
p-anisidine	32.0	10.4	11.6
o-phenetidine	28.2	15.2	—
p-phenetidine	16.4	—	16.2
p-Cl-aniline	23.8	—	21.5
pyridine	42.2	25.8	—
β -picoline	53.2	12.0	—
γ -picoline	34.2	14.5	—

We can presume the abnormally low activation energy of the $[\text{Co}(\text{Diph.H}_2)(\text{amine})_2]\text{NCS}$ complexes to be conditioned by the possibility of π -bond formation in the activated intermediate between the cobalt ion and the entering NCS ion. In the co-ordinated Diph-group there is a delocalized π -bond system, for which we obtained a clear IR evidence [7]. Due to the π delocalization, the energy of the bonding π orbitals decreases and the energy of the antibonding ones increases. Between the Co ion and the coordinated N atoms of the dioxime π bonds can be formed. In the formation of these π bonds the Co ion participates with its occupied B_{1g} and B_{2g} orbitals (the molecule belonging to the point group D_{2h}) and the co-ordinated dioxime with the empty antibonding π orbitales of the $\text{C}=\text{N}$ double bond. The delocalization of this π bond and the increase of the energy of the corresponding antibonding orbitals hinders perhaps the formation of the Co-dioxime π bonds. Thus, in the case of the Diph.H₂ derivatives the B_{1g} and B_{2g} orbitales of the cobalt ion become available for π bond formation between the Co and NCS in the activated complex, which could explain the obtained low activation energy values. Since this effect has been observed only in the case of the thiocyanates, which are able to give, in opposition to the halide ions, very stable π bonds with the cobalt [14], the above given explanation seems to be likely.

In conclusion, the simple thermal decomposition reactions which occur in the conditions of the TG analysis, can be characterized with apparent kinetic parameters as reaction order, activation energy and pre-exponential factor. Though these parameters can be derived quite reproducibly, their physical significance is rather obscure, and they are comparable only if the working conditions are well standardized.

In our working conditions there was a possibility to obtain some pieces of information concerning the kinetics of the thermal decomposition of the studied compounds, but a better standardization of working conditions could offer more. In order to find the most adequate working conditions, it is necessary to carry

out a thorough analysis of the influence of miscellaneous factors as heating rate, weight of the sample, particle size, shape of the crucible, etc.

The author thanks to Mrs. Carmen Darie for the programming and effectuation of the calculations, by means of the electronic computer DACICC—I in the Calculation Institute of the Academy of the Socialist Republic Rumania, Cluj.

(Received March 28, 1970)

REFERENCES

1. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **10**, (2) 7 (1965)
2. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Anal. Univ. Bucureşti, Ser. St. Nat. Chimie **14**, (2), 15 (1965).
3. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, J. Inorg. Nuclear Chem., **28**, 2637 (1966).
4. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51**, 53 (1967).
5. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Zhur. neorg. Khim., **13**, 3279 (1968).
6. J. Zsakó, E. Kékedy and Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14**, (2), 117 (1969).
7. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, J. Inorg. Nuclear Chem., **32**, 2999 (1970).
8. J. Zsakó, E. Kékedy and Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., **15**, 865 (1970).
9. J. Zsakó, E. Kékedy and Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **1**, 339 (1969).
10. H. H. Horowitz and G. Metzger, Analyt. Chem., **35**, 1464 (1963).
11. C. D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 285 (1961).
12. J. Zsakó, J. Phys. Chem., **72**, 2406 (1968).
13. J. Zsakó, J. Chim. Phys., **66**, 1041 (1969).
14. Z. Finta, Cs. Várhelyi, and J. Zsakó, J. Inorg. Nuclear Chem., **32**, 3013 (1970).

CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢILOR DE SUBSTITUŢIE A COMPLEXILOR (XXXVII)

Descompunerea termică a complexilor bis- α -dioximato-diamino-cobaltici

(Rezumat)

Datele termogravimetrice publicate anterior, referitoare la descompunerea termică a complexilor de tipul $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{amină})_2]\text{X}$ cu $\text{DioxH}_2 = 1,2\text{-ciclohexandiondioximă (nioximă)}$ şi $\text{X} = \text{Cl, Br, J, NCS}$ au fost prelucrate după procedeul autorului [12], folosind un calculator electronic şi s-au determinat ordinul aparent de reacţie, energia aparentă de activare şi factorul pre-exponenţial din ecuaţia lui Arrhenius. S-au comparat energiile de activare obţinute cu acest procedeu la iodurile şi tiocianaţii de tipul de mai sus, conţinând dioximele: dimetilgloximă (DH_2), difenilgloximă (Diph. H_2) şi nioximă. Se observă anomalii la tiocianaţii derivaţilor de difenilgloximă, ceea ce constă în valori foarte joase ale energiei de activare.

S-a făcut o încercare de a interpreta fenomenul pe baza sistemului de legături π delocalizate în gruparea Liph.N coordnată, pus în evidenţă anterior pe baza spectrelor IR.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XXXVII)

Термическое разложение бис- α -диоксимато-диамино-кобальтовых комплексов

(Резюме)

Ранее опубликованные термогравиметрические данные, касающиеся термического разложения комплексов типа $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{амин})_2]\text{X}$ с $\text{DioxH}_2 = 1,2\text{-циклогександиондиоксим (ниоксим)}$ и $\text{X} = \text{Cl, Br, J, NCS}$, были обработаны методом автора [12], используя электронную вычислительную машину

и были определены кажущийся порядок реакции, кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный фактор из уравнения Аррениуса. Автор сравнил энергии активации, полученные этим методом у йодидов и тиоцианатов вышеуказанного типа, которые содержат диоксими: диметилглиоксим (DN_2), дифенилглиоксим (DipH_2) и ниоксим. Наблюдаются аномалии у тиоцианатов производных дифенилглиоксима, выражающиеся очень низкими значениями энергии активации.

Сделана попытка интерпретировать явление на основе системы делокализованных π связей, в координированной группировке DipH_2N системы, ранее выявленной на основе ИК спектров.

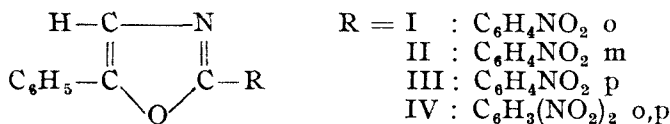
COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A OXAZOLILOR
2,5-DISUBSTITUIȚI (II)

Influența temperaturii asupra potențialului de semiundă,
respectiv asupra coeficientului de transfer

de

FRANCISC MAKKAY, CLARA MAKKAY și MARIA IONESCU

În lucrarea anterioară [1] am prezentat polarogramele obținute la reducerea oxazolilor 2,5-disubstituiți I—IV



respectiv influența temperaturii asupra curentului de difuziune. În lucrarea de față s-a urmărit influența temperaturii asupra potențialului de semiundă, $E_{1/2}$ și a coeficientului de transfer, α .

Este cunoscut că funcțiunea NO_2 , care se găsește în molecula oxazolilor I—IV, se reduce la NHOH prin participare a 4 electroni. Dacă acest proces de electrod ar fi reversibil diferența între $E_{1/2}$ și $E_{1/4}$ pe baza relației (la 40°C):

$$E_{1/4} - E_{1/2} = \frac{0,0621}{n} \log 9 \quad (1)$$

ar trebui să fie numai de 14,8 mV. Determinînd această diferență la oxazolul II, la care procesul de electrod părea mai mult reversibil decît la restul oxazolilor, la 40°C s-a găsit că aceasta este egală cu 60,5 mV, adică de patru ori mai mare decît cea teoretică. Din această valoare reiese că procesul de electrod la reducerea polarografică a oxazolilor I—IV este un proces ireversibil.

Este cunoscut că ecuația undelor catodice ireversibile are expresia (la 20°C):

$$E_c = E_{1/2} - \frac{0,0581}{n_*\alpha} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

unde α este coeficientul de transfer al procesului de electrod și n_* este numărul de electroni participanți în etapa determinatoare de viteză.

Pe baza acestei relații, reprezentînd E_c în funcție de termenul logaritmic, se obține o dreaptă, din panta căreia se poate calcula valoarea $n_*\alpha$, iar ordonata la origine este chiar $E_{1/2}$.

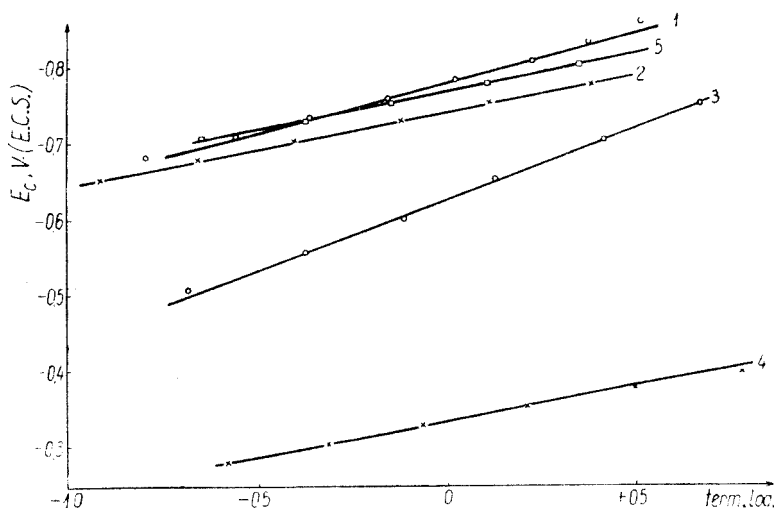


Fig. 1. E_c în funcție de termenul logaritmic din ecuația (2), la: 1. oxazolul I; 2. oxazolul II; 3. oxazolul III; 4. oxazolul IV, treapta a I-a; 5. oxazolul IV, treapta a II-a.

Execuțind reprezentarea de mai sus în cazul polarogramelor obținute pentru oxazoli I—IV la diferite temperaturi între 20 și 70°C s-a obținut în fiecare caz câte o dreaptă, dintre care în fig. 1 sînt redată dreptele corespunzătoare oxazolilor I—IV la 50°C.

Din fig. 1 se poate observa că punctele se așază destul de bine pe drepte indicînd că procesele respective sînt lente. Din panta dreptelor obținute din polarogramele înregistrate la diferite temperaturi pentru oxazolii I—IV s-au calculat valorile $n_a\alpha$, iar din ordonata la origine s-a determinat pentru fiecare polarogramă valoarea $E_{1/2}$. Datele astfel obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Valorile $n_a\alpha$ și $E_{1/2}$ obținute la diferite temperaturi pentru oxazolii I—IV

Tempe- ratura °C	2(o.nitrofenil)- 5-feniloxazol I		2(m.nitrofenil)- 5-feniloxazol II		2(p.nitrofenil)-5- feniloxazol III.		2(o,p.dinitrofenil)-5-feniloxazol IV.			
	$n_a\alpha$	$E_{1/2}$, V	$n_a\alpha$	$E_{1/2}$, V	$n_a\alpha$	$E_{1/2}$, V	$n_a\alpha$	$E_{1/2(1)}$, V	$n_a\alpha$	$E_{1/2(2)}$, V
20	0,447	-0,808	0,985	-0,773	0,385	-0,671	0,742	-0,350	0,636	-0,775
30	0,480	-0,780	0,938	-0,757	0,344	-0,672	0,733	-0,346	0,633	-0,774
40	0,487	-0,780	0,900	-0,755	0,342	-0,643	0,731	-0,332	0,627	-0,773
50	0,493	-0,779	0,667	-0,751	0,341	-0,633	0,729	-0,329	0,622	-0,764
60	0,504	-0,778	0,548	-0,717	0,340	-0,633	0,728	-0,320	0,614	-0,759
70	0,504	-0,777	0,510	-0,710	0,305	-0,633	0,726	-0,306	0,602	-0,754

Valorile $E_{1/2}$ în fiecare caz sînt raportate față de un electrod de calomel saturat.

Din datele tabelului I reiese că valorile lui $n_a\alpha$, respectiv $E_{1/2}$ variază cu variația temperaturii, variație maximă obținându-se în cazul 2(m.nitrofenil)-5-feniloxazolului (II).

Prin creșterea temperaturii valorile potențialelor de semiundă în fiecare caz se deplasează spre potențiale mai puțin negative, dar în timp ce la oxazolul I se observă o creștere de 31 mV, iar la oxazolul III de 38 mV, în cazul 2(m.nitrofenil)-5-feniloxazolului (II) potențialul de semiundă crește cu 63 mV. La acest din urmă oxazol creșterea valorii $E_{1/2}$ are loc brusc în intervalul de 20–30°C, între 30 și 50°C rămânând aproape constantă, iar de la 50°C crește din nou brusc. Creșterea accentuată a potențialului de semiundă în cazul 2(o-nitrofenil)-5-feniloxazolului are loc între 20–30°C, iar la 2(p.nitrofenil)-5-feniloxazolul în intervalul de 20–50°C, la temperaturi mai ridicate valorile rămânând aproape constante. La 2(o,p.dinitrofenil)-5-feniloxazol potențialul de semiundă crește mai accentuat la treapta întâia (44 mV), decît la treapta a doua (21 mV).

În timp ce valorile potențialelor de semiundă a oxazolilor I–IV cresc cu creșterea temperaturii, valorile coeficientului de transfer ($n_a\alpha$) cresc doar în cazul oxazolului I, în restul cazurilor descresc. Din valorile obținute pentru $n_a\alpha$ se poate constata că acestea sînt relativ mici, știind că la reducerea funcțiunii NO_2 are loc un schimb de 4 electroni. Acest fapt dovedește că procesul de electrod la reducerea funcțiunii NO_2 din oxazoli I–IV este foarte ireversibil. Totodată se poate constata că nu este indiferent în ce poziție se găsește funcțiunea NO_2 . Procesul de reducere a funcțiunii NO_2 este cel mai ireversibil în cazul 2(p.nitrofenil)-5-feniloxazolului (III). La 2(m.nitrofenil)-5-feniloxazolul procesul de electrod este mult mai puțin ireversibil la 20–40°C, decît la alte temperaturi.

Comparînd valorile $E_{1/2}$ obținute pentru 2(o,p.dinitrofenil)-5-feniloxazol (IV) cu cele obținute pentru 2(o.nitrofenil)-5-feniloxazol, respectiv 2(p.nitrofenil)-5-feniloxazol, se poate constata că dintre cele două funcțiuni NO_2 ale oxazolului IV, mai întîi se reduce funcțiunea aflată în poziția para. Această reducere are loc la un potențial cu cca. 300 mV mai pozitiv decît în cazul oxazolului III, deoarece substituentul NO_2 din poziția orto înlesnește reducerea celeilalte funcțiuni. Valorile obținute pentru $E_{1/2}$ la treapta a doua coincid cu valorile $E_{1/2}$ ale oxazolului I, dovedind că a doua treaptă corespunde reducerii funcțiunii NO_2 din poziția orto.

Concluzii. Cu ajutorul polarografiei s-a scos în evidență influența temperaturii asupra valorilor $E_{1/2}$ și $n_a\alpha$ în cazul unor oxazoli 2,5-disubstituiți. Pentru fiecare oxazol studiat s-a găsit că procesul de electrod este un proces ireversibil, fapt care este mai accentuat la 2(p.nitrofenil)-5-feniloxazol (IV).

(Intrat în redacție la 23 aprilie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. C. M a k k a y, F. M a k k a y și M. I o n e s c u, Stud. Univ. Babeș—Bolyai Chem. **14** (2), 71(1970).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 2,5-ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАЗОЛОВ (II)

Влияние температуры на полувольтный потенциал, соответственно на коэффициент переноса

(Резюме)

Логарифмический анализ катодных полярограмм, полученных для 2(о-, м-, п-нитрофенил)-5-фенилоксазолов, соответственно для 2(о, п.-динитрофенил)-5-фенилоксазола, с помощью ртутного электрода, выявил необратимость электродного процесса. Коэффициент переноса α , соответственно значения полувольтного потенциала $E_{1/2}$, изменяются с температурой. Значения, полученные для $n_a\alpha$, показывают, что восстановление функции NO_2 в положении пара является наиболее необратимым процессом в случае моонитрированных оксазолов, однако функция NO_2 в положении орто в случае оксазола динитро облегчает восстановление функции NO_2 в положении пара, приводя к тому, что этот процесс становится более обратимым.

COMPOTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES OXAZOLS 2,5-DISUBSTITUÉS (II)

Influence de la température respectivement sur le potentiel de semi-onde et sur le coefficient de transfert

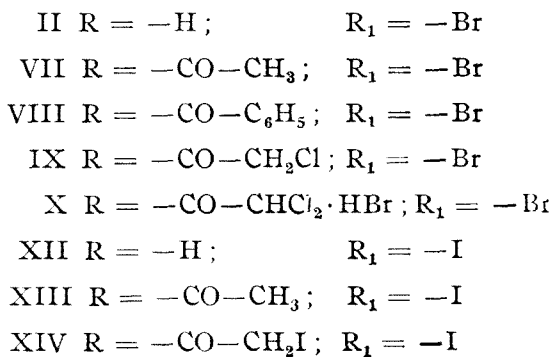
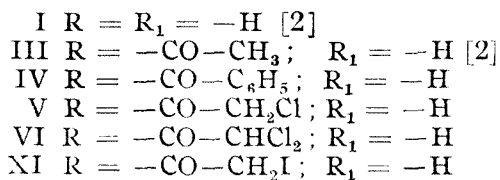
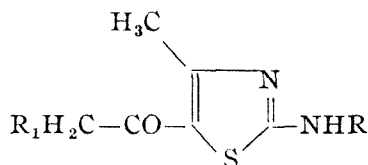
(R é s u m é)

L'analyse logarithmique des polarogrammes cathodiques obtenus respectivement pour 2(o-, m-, p-nitrophényle)-5-phényloxazols et 2(o, p. dinitrophényle)-5-phényloxazols et avec un électrode à égouttement de mercure a mis en évidence l'irréversibilité du processus d'électrode. Le coefficient de transfert α et les valeurs du potentiel de semi-onde $E_{1/2}$ varient respectivement avec la température. Les valeurs obtenues pour $n_a\alpha$ indiquent le fait que la réduction de la fonction NO_2 de la position para est le processus le plus irréversible dans le cas des oxazols mononitrates, mais la fonction NO_2 de la position ortho facilite, dans le cas de l'oxazol dinitro, la réduction de la fonction NO_2 de la position para en rendant ce processus beaucoup plus réversible.

PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE UNOR 2-AMINO ȘI
2-ACILAMINO-4-METIL-5-(α -HALOACETIL) TIAZOLI

de
DAN SUCIU

Bromurarea cetonelor aromatice sau heterociclice avînd în moleculă o grupare amino liberă nu duce la formarea α -bromcetonelor, ci are loc în pozițiile cu densitate electronică mare ale nucleului aromatic sau heterociclic. În seria tiazolilor s-a descris bromurarea 2-amino-4-acetiltiazolului, cu formarea 2-amino-4-acetil-5-bromtiazolului [1]. Avînd în vedere acest fapt, am considerat util să studiem comportarea la bromurare a unor acetiltiazoli în molecula cărora toate pozițiile nucleului de bază sînt substituie, excluzîndu-se astfel posibilitatea halogenării în nucleu. În cazul 2-amino-4-metil-5-acetiltiazolului (I) prin bromurare s-a obținut 2-amino-4-metil-5-(α -bromacetil)tiazolul (II), atunci cînd s-a lucrat cu clorhidratul aminei I, în acid acetic la fierbere. Încercarea de a bromura baza liberă I în acid acetic sau cloroform, a dus la produși de degradare neidentificați. Protejarea funcției amino la compusul I, în vederea bromurării, s-a mai făcut prin acilare cu anhidridă acetică [2], clorură de benzoil, clorura acidului monocloracetic și clorura acidului dicloracetic, obținîndu-se compuși III—VI. Derivatul cu iod XI s-a preparat din V, sub acțiunea KI. Prin bromurarea acilamino-derivaților III—VI cu brom, în acid acetic la fierbere, s-au obținut α -bromcetonele corespunzătoare sub formă de săruri ale acidului bromhidric, care suspendate în apă și neutralizate cu CO_3HNa au permis separarea bazelor libere. Neutralizarea derivatului dicloracetilaminic X cu bicarbonat de sodiu, s-a făcut însă cu hidroliza grupării acil, obținîndu-se II.

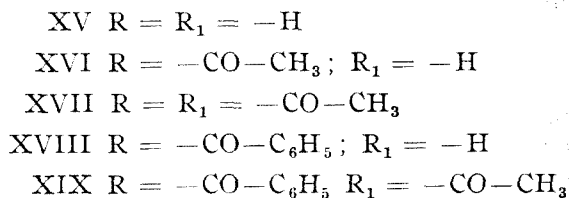
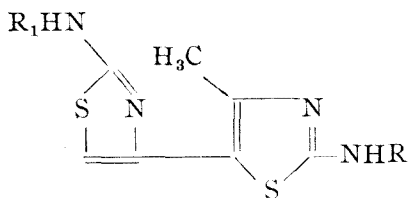


Prin tratarea 5- α -bromcetonelor II și VII cu KI în etanol la fierbere, s-au obținut 5- α -iodcetonile XII și XIII, iar în cazul 2-cloracetilamino-4-metil-5(α -bromacetil)tiazolului IX, diiodderivatul XIV. În aceleași condiții însă derivatul VIII suferă o dehalogenare cu formarea cetonei IV.

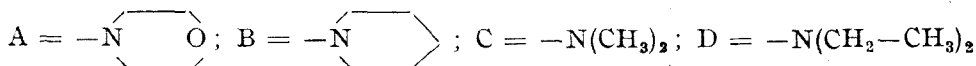
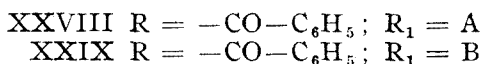
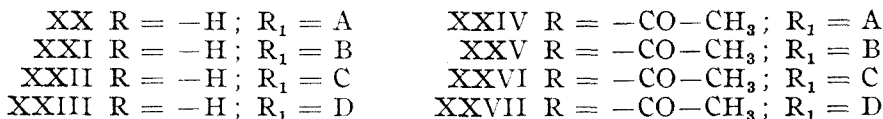
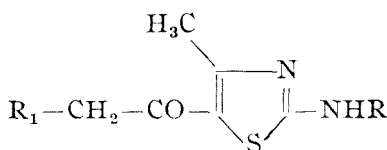
Proprietățile alchilante, potențial citostatice, a grupărilor haloacetilamino sînt semnalate în literatură [3, 4], justificînd interesul pe care l-am acordat sintezei unor derivați cu această structură. Mai puțin cunoscută este activitatea antitumorală a compușilor α -halocetonici, care avînd proprietăți alchilante, este posibil să prezinte și proprietăți citostatice.

În continuare am căutat să valorificăm din punct de vedere sintetic haloacetil-tiazolii obținuți, pentru a ajunge la serii de substanțe care să facă posibil un studiu sistematic privind corelația dintre proprietățile chimice sau biologice.

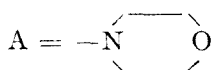
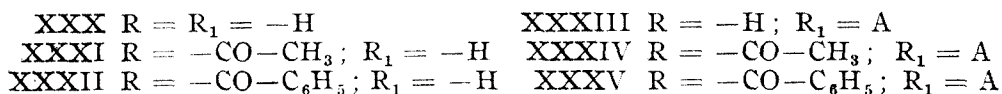
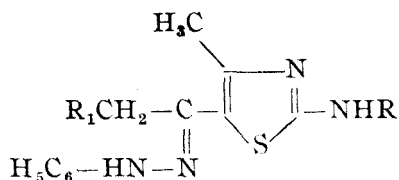
În acest scop 5- α -bromcetonile II, VII și VIII s-au tratat cu tiouree, obținîndu-se 2'-aminobitiazolii corespunzători XV, XVI și XVIII, care prin acetilare au dat acetilamino-derivații XVII și XIX. În aceleași condiții de lucru însă, substanțele IX și X pierd grupările haloacetil, obținîndu-se XV.



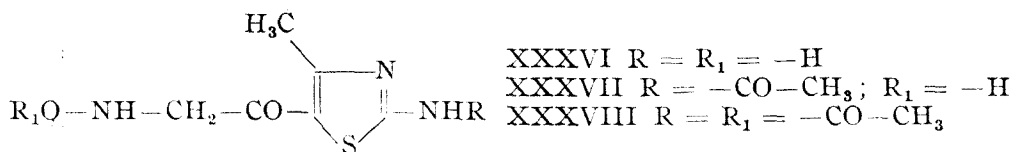
Tratarea 5- α -bromcetonelor II, VII și VIII în ester acetic cu 2 moli de morfolină, piperidină, dimetilamină sau dietilamină a dus la formarea α -amino cetonelor XX-XXIX. În cazul benzoil-derivatului VIII reacția cu dimetilamină sau dietilamină a dat produși heterogeni, din care nu s-au putut separa α -amino-cetonele. Prin tratarea IX și X.HBr cu morfolină s-a obținut derivatul neacilat XX.



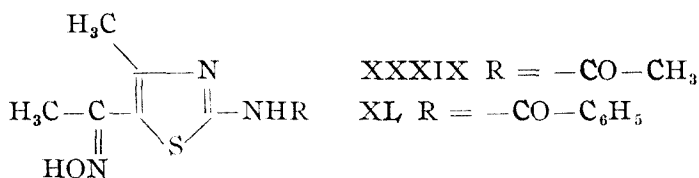
Pentru caracterizarea α -aminocetonelor s-au preparat fenilhidrazonele derivaților morfolinici XX, XIV și XXVIII, alături de fenilhidrazonele cetonelor I, III și IV.



Prin reacția 5- α -bromcetonelor II și VII cu clorhidrat de hidroxilamină în etanol și în prezența acetatului de sodiu, s-a produs substituția bromului cu formarea derivaților hidroxilaminici XXXVI și XXXVII.



Încercarea de a prepara derivatul hidroxilaminic al bromcetoniei VIII nu a reușit, obținându-se substanța de pornire. Prin acilarea XXXVI și XXXVII cu anhidridă acetică s-a obținut XXXVIII. În aceleași condiții de reacție cetonile III și IV au dat oximele XXXIX și XL. Prepararea oximei cetoniei I nu a reușit, izolându-se substanța nereacționată, iar în cazul cetonelor V și VI, s-a obținut de asemenea I prin hidroliza grupărilor mono- și dicloracetil.



La toate substanțele sintetizate s-au ridicat spectrele în IR (KBr și CHCl₃ — pentru compușii solubili), precum și spectrele în UV (etanol și cloroform), care confirmă structura propusă. Anumite particularități spectrale credem că sînt importante în vederea înțelegerii relației dintre structură și reactivitatea substanțelor descrise, necesitînd însă un studiu separat.

Partea experimentală. Punctele de topire sînt necorectate. Analiza elementară a azotului s-a efectuat în Laboratorul de Sinteze — Institutul Oncologic Cluj, prin bunăvoința Dr. Gagiu Florian.

2-Acetilamino-4-metil-5-acetiltiazolii IV, V și VI. 0,1 moli 2-amino-4-metil-5-acetiltiazol (I) [2] s-au suspendat în 50 ml xilen și s-au adăugat sub agitare 0,2 moli din clorura de acid corespunzătoare, proaspăt distilată. După o refluxare de 15' și răcire, amestecul s-a turnat peste 200 ml apă cu gheață, iar după o ședere de 2 ore precipitatul s-a filtrat, uscat la temperatura camerei și recristalizat.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					Calc.	Găsit
IV	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (260,3)	78	Ac. acetic	203	10,76	10,59
V	C ₈ H ₉ ClN ₂ O ₂ S (232,7)	91	Metil-etil cetonă	185	12,04	12,18
VI	C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ S (267,1)	87	Etanol	171	10,48	10,23

2-Acetilamino-4-metil-5-(α -bromacetil)tiazolii II, VII-X. 0,01 moli din cetonele I, HCl, III [2] și IV-VI s-au tratat în 20 ml acid acetic glacial cu 0,01 moli Br₂. Amestecul s-a încălzit la fierbere până la decolorarea soluției (1-5'), după care s-a răcit la gheață și s-a filtrat α -bromcetona, spălând precipitatul cu eter. Prin suspendarea în apă și neutralizare cu CO₂HNa s-au obținut bazele libere, care s-au filtrat, uscat la temperatura camerei și recristalizat.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					calc.	găsit
II	C ₈ H ₇ BrN ₂ OS (235,1)	—	Etanol	183-5	11,91	11,82
II.HCl		89	Ac. acetic	199	—	—
VII	C ₈ H ₉ BrN ₂ O ₂ SA (277,1)	—	Etanol	161-2	10,10	10,31
VII.HBr		76	Etanol	169-70	—	—
VIII	C ₁₃ H ₁₁ BrN ₂ O ₂ SB (339,2)	—	Etanol	190-2	8,55	8,63
VIII.HBr		96	Ac. acetic	238-9	—	—
IX	C ₈ H ₈ BrClN ₂ O ₂ S (311,6)	—	Etanol	155	8,99	9,07
IX.HBr		63	Metil-etil cetonă	177-8	—	—
X.HBr	C ₈ H ₈ Br ₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S (427,0)	78	Ac. acetic	138-9	6,58	6,83

A-calc. C 34,63 H 3,27 găsit C 34,92 H 3,54
B-calc. C 46,03 H 3,27 găsit C 46,33 H 3,24

2-Iodacetilamino-4-metil-5-acetiltiazolul IX. 2-Amino și 2-acetilamino-4-metil-5-(α -iodacetil) tiazolii XII. și XIII. 0,01 moli din cetonele II, V și VII s-au tratat în 20 ml etanol cu 0,01 moli KI, dizolvați în 2 ml apă. După o refluxare de 30' soluția s-a tratat cu C activ și s-a filtrat. Prin răcire la gheață au depus α -iodcetonele, care s-au filtrat, spălat cu apă, s-au uscat la temperatura camerei și recristalizat. α -Iodcetona XIII s-a obținut prin tratarea cu 10 vol. de apă a soluției etanolice, filtrare și uscare la temperatura camerei.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					calc.	găsit
XI	C ₈ H ₉ IN ₂ O ₂ S (324,1)	46	Etanol	169	8,64	8,82
XII*	H ₆ H ₇ IN ₂ OS (282,1)	63	Etanol	154-5	9,93	9,97
XIII*	C ₈ H ₉ IN ₂ O ₂ S (324,1)	67	Ester acetic	168-9	8,64	8,44

* ... culoare galbenă;

2-Iodacetilamino-4-metil-5-(α -iodacetil)tiazolul XIV. 0,01 moli din cetona IX în 20 ml etanol s-au tratat cu 0,02 moli KI dizolvați în 3 ml apă. În continuare s-a procedat ca și la prepararea IX și XII. Recristalizarea s-a făcut din etanol (Pt = 162° desc.) Randament 52%.

XIV $C_8H_8I_2N_2O_3S$ (450,0) Calc. N 6,22 Găsit N 6,48

2-Amino și 2-acilamino-4-metil-(5,4')-2'-aminobitiazolii XV, XVI și XVIII. 0,01 moli din α -brometonele II, VII și VIII. HBr s-au tratat în 20 ml etanol sau acid acetic glacial cu 0,01 moli tiouree. Amestecul s-a refluxat 10' și s-a răcit la gheață. Bitiazolii sub formă de bromhidrați au fost filtrați și apoi tratați cu o soluție apoasă de CO_2HNa , obținându-se bazele libere.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					calc.	găsit
XV	$C_7H_6N_4S_2$ (213,3)	89	Etanol	207—9	26,27	25,93
XVI	$C_9H_{10}N_4OS_2$ (254,3)	82	Etanol	257	20,03	20,13
XVIII	$C_{14}H_{12}N_4OS_2$ (316,4)	47	Etanol	110	17,70	17,94

2-Acetilamino și 2-benzoilamino-4-metil-(5,4')-2'-acetilaminobitiazolii XVII și XIX. Prin acilarea cu anhidridă acetică, la fierbere timp de 10', a bitiazolilor XV, XVI și XVIII, filtrarea și spălarea cu eter a precipitatelor, s-au obținut compușii XVII și XIX, cu randamente de 68 și respectiv 74%. XVII este insolubil în solvenți organici sau apoși, Pt > 300°. XIX recristalizat din etanol (Pt = 243°).

XVII $C_{11}H_{12}N_4O_2S_2$ (296,4) Calc. N 18,90 găsit N 18,75

XIX $C_{16}H_{14}N_4O_2S$ (358,4) Calc. N 15,62 găsit N 15,21

2-Amino și 2-acilamino-4-metil-5-(α -terț-amino)acetiltiazolii XX—XXIX. 0,01 moli din α -brometonele II, VII și VIII s-au suspendat în 20 ml ester acetic și s-au tratat cu 0,02 moli morfolină, piperidină, dimetilamină (sol. apoasă 33%) sau dietilamină. După o refluxare de 5' amestecul s-a răcit, s-au adăugat 20 ml etanol și 100 ml apă (soluția în ester acetic a derivaților dimetilaminici și dietilaminici a fost în prealabil tratată cu C activ și filtrată). După câteva ore precipitatul s-a filtrat și uscat la temperatura camerei.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt C	N %	
					calc.	găsit
XX	$C_{10}H_{15}N_3O_2S$ (241,3)	86	Etanol	211— 2	17,41	17,43
XXI	$C_{11}H_{17}N_3OS$ (239,3)	77	Etanol	208—10	17,55	17,38
XXII	$C_8H_{13}N_3OS$ (199,3)	60	Etanol	225— 6	21,08	20,83
XXIII	$C_{10}H_{17}N_3OS$ (227,3)	48	Acetonă	152— 4	18,48	18,31
XXIV	$C_{12}H_{17}N_3O_3S$ (283,3)	72	Ester acetic	260	14,83	14,66
XXV	$C_{13}H_{19}N_3O_2S$ (281,4)	41	Ester acetic	152	14,96	14,85
XXVI	$C_{10}H_{15}N_3O_2S$ (241,3)	46	Ester acetic	249— 8	17,41	17,48
XXVII	$C_{12}H_{19}N_3O_2S$ (269,4)	38	Ester acetic	227	15,60	15,43
XXVIII	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$ (345,4)	87	Etanol	169—70	12,16	12,13
XXIX	$C_{18}H_{21}N_3O_2S$ (344,4)	54	Izo-propanol	160— 1	12,23	11,89

Fenilhidrazonele (XXX–XXXII) cetonelor I, III și IV și fenilhidrazonele (XXXIII–XXXV) α -morfolinocetonelor XX, XXIV și XXVIII. La 0,5 gr cetonă sau α -morfolinocetonă în 10 ml etanol s-au adăugat 1 ml fenilhidrazină și 1 ml acid acetic glacial. Amestecul s-a refluxat 10' și apoi s-a răcit la gheață. Precipitatul s-a filtrat, spălat cu NaOH 1 N apă, s-a uscat și recristalizat.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					calc.	găsit
XXX	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ S (246,3)	83	Eter	180	22,74	22,71
XXXI	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O.S.H ₂ O (306,4)	45	Ester acetic	232	18,29	18,36
XXXII*	C ₁₉ H ₁₈ H ₄ O.S.H ₂ O (368,4)	68	Etanol	168	15,21	15,32
XXXIII*	C ₁₆ H ₂₁ N ₄ O.S (317,4)	59	Ester acetic	196 desc.	17,65	17,50
XXXIV*	C ₁₈ H ₂₃ N ₄ O ₂ S (359,5)	28	Etanol	208	15,59	15,82
XXXV*	C ₂₃ H ₂₅ N ₄ O ₂ S (421,5)	37	Etanol	162	13,29	12,88

* – culoare galbenă.

2-Amino și 2-acetilamino-4-metil-5-(α -hidroxilamino)-acetil tiazolii XXXIV și XXXVII. Oximle XXXIX și XI ale 2-acetilamino-4-metil-5-acetiltiazolilor II și IV. La 0,01 moli α -bromcetonă II și VII sau la 0,01 moli cetonă III sau IV în 20 ml etanol și 10 ml apă, s-au adăugat 0,02 moli clorhidrat de hidroxilamină și 0,02 moli acetat de sodiu. Amestecul s-a refluxat 30', după care s-a răcit și s-a tratat cu 100 ml apă. Precipitatele s-au filtrat și s-au uscat la temperatura camerei.

Substanță	Formula brută (Gr. mol.)	Randa- ment %	Solvent de recrist.	Pt °C	N %	
					calc.	găsit
XXXVI*	H ₆ H ₉ N ₃ O ₂ S (187,2)	85	Etanol	184–6	22,44	22,07
XXXVII*	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (229,3)	66	Etanol	245–7	18,33	18,40
XXXIX	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (213,3)	83	Etanol	227	19,70	19,93
XI	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (275,3)	75	Etanol	205–7 desc.	15,27	15,06

* – culoare galbenă.

2-Acetilamino-4-metil-5-[α -(0-acetil)hidroxilamino]acetiltiazolul XXXVIII. Prin fierbere cu anhidridă acetică timp de 10' a derivaților hidroxilaminici XXXVI și XXXVII, s-a obținut după răcire, filtrare și uscare, compusul 0-acetilat XXXVIII, cu un randament aproape cantitativ. După recristalizare din etanol Pt = 227–8° (culoare galbenă).

XXXVIII C₁₀H₁₃N₃O₄S (271,3) Calc. N 15,49 găsit N 15,31.

(Intrat în redacție la 23 mai 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. Y. Garreau, Patent Francez, 1.006.623 (1952); Chem. Abstr., **51**, 12148 (1957).
2. P. M. Kochergin, Zhur, Obsh chei Khim., **26**, 2897 (1957).
3. G. Găgiu și A. Mavrodin, Bull. Soc. Chim. France, **3**, 1010 (1967).
4. F. Găgiu, C. Daicovicu, C. Drăghici și E. Bănu, Chim. Therap., **6**, 450 (1970).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ 2-АМИНО И 2-АЦИЛАМИНО-4-МЕТИЛ-5-(α -ГАЛОГЕНОАЦЕТИЛ) ТИАЗОЛОВ

(Резюме)

Бромированием 2-амино-4-метил-5-ацетилтиазола и производных 2-ацетиламино, 2-бензоиламино, 2-моноклорацетиламино и 2-дихлорацетиламино-4-метил-5-ацетилтиазола автор получил 5- α -бромкетоны. Для характеристики этих полупродуктов произведено замещение брома путем реакции с KI, а также синтез некоторых бистиазолов, α -аминокетонов и α -гидроксиламинкетонов. Реактивность и устойчивость α -бромкетонов зависит от 2-ацетиламинного заместителя. Галогеноацетиламинные функции гидролизуются в присутствии основных реагентов. Интерес к синтезу галогеноацетиламинных производных оправдывается тем, что эта группировка обладает алкилирующими, потенциально цитостатическими свойствами.

THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SOME 2-AMINO AND 2-ACYLAMINO-4 METHYL-5-(α -HALOACETYL) THIAZOLES

(Summary)

By bromination of 2-amino-4-methyl-5-acetylthiazole and of the 2-acetamido-, 2-benzamido-, 2-chloroacetamido- and 2-dichloroacetamido-4-methyl-5-acetylthiazole derivatives, the correspondent 5-(α -bromo)ketones were obtained. The bromine substitution to α -iodoketones, α -aminoketones, α -hydroxylaminoketones as well as the synthesis of some bithiazoles was carried out in order to characterize these intermediates. The 2-acylamino substituent directs the reactivity and stability of α -bromoketones. The haloacetamido groups are rather unstable in basic media: the interest in the haloacetamido derivatives synthesis is justified because of their known potential cytostatic activity.

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN PE SCHIMBĂTORI DE IONI (V)

Mecanismul reacției

de

I. VODNĂR și ED. TOTH

În primele patru articole din această serie [1—4], precum și în câteva brevete [5—7] au fost publicate o serie de rezultate obținute la descompunerea hidropoxidului de cumen, în cataliză acidă, pe cationiți puternic acizi fabricați în țara noastră. Pe baza acestor rezultate s-au calculat diferite mărimi cinetice și s-au formulat o serie de concluzii importante, referitoare la mecanismul reacției de descompunere.

În afară de cele arătate mai sus, s-a efectuat analiza în IR și prin RMN a materiilor prime folosite, a catalizatorului și a produșilor de descompunere. Pe baza acestor analize s-au verificat unele ipoteze ale diferiților autori, referitoare la descompunerea hidropoxidului de cumen în cataliză acidă. Toate aceste date împreună cu discutarea mecanismului de reacție conceput de noi, formează obiectul acestui articol.

Primul mecanism de descompunere a hidropoxidurilor organice în cataliză acidă a fost dat de către K h a r a s h [8] care a studiat descompunerea hidropoxidului de etilbenzen (vezi fig. 1):

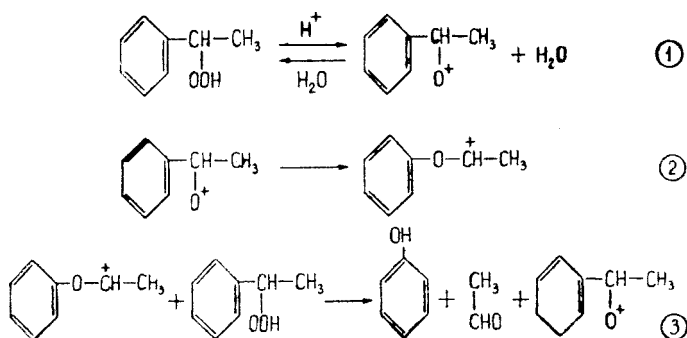


Fig. 1. Mecanismul reacției de descompunere a hidropoxidurilor organice, descris de Kharash.

Referitor la acest mecanism de reacție o serie de autori aduc argumente care parțial confirmă, iar parțial infirmă schema dată. Astfel, Seubold și Vaughan [9] sînt de părere că carbocatiionul format în reacția 2 suferă o disociere hidrolitică prin care se formează fenol, aldehydă acetică și se regenerează H^+ (vezi fig. 2):

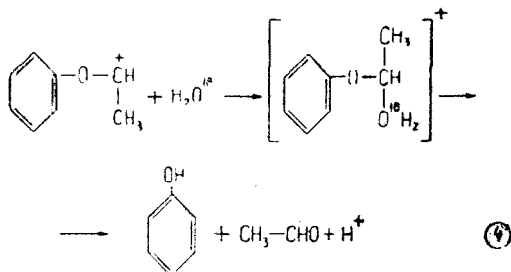


Fig. 2. Disocierea hidrolitică a carbocatiionului după Seubold și Vaughan.

Krujalov și Golovanenko [10] constată o analogie între mecanismul descris de Kharash și transpoziția Beckmann a oximelor. Plecînd de la această constatare ei presupun formarea caei intermediare a unui semiacetal care apoi se descompune în fenol și acetone (în cazul hidroperoxidului de cumen; vezi fig. 3):

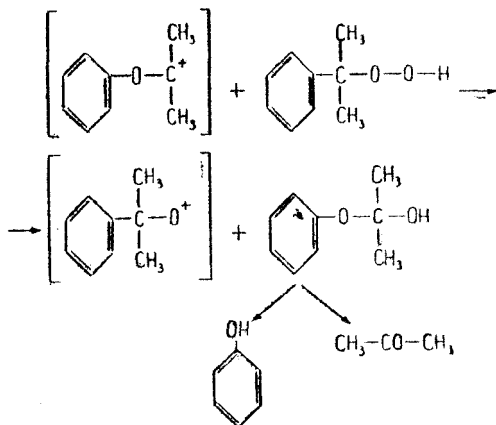


Fig. 3. Descompunerea semiacetalului după Krujalov și Golovanenko.

Sușunov și colaboratorii [11], pe baza unui număr mare de date cinetice, propun un mecanism de propagare în lanț cu carbocatiioni. Mai tîrziu, același Sușunov publică o lucrare [12] în care se arată că mecanismul cu carbocatiioni, inclusiv cel propus de Kharash [8] se sprijină numai pe faptul cunoscut după care cîțiva peresteri suferă foarte ușor transpoziții intramoleculare [13-16], asemănătoare cu cele din mecanismul de descompunere a hidroperoxidizilor. Sușunov și colaboratorii [12] au demonstrat că un adaus de 50% peracetat de cumen la proba destinată descompunerii nu are nici o influență asupra vitezei de descompunere a hidroperoxidului de cumen în mediu acid. Ca urmare, s-a putut conchide că reacția de descompunere a hidroperoxidizilor în cataliză acidă nu se desfășoară după un mecanism în lanț carbocatiionic.

În 1967, Sușunov [17], sprijinindu-se pe datele existente în literatură, dă un mecanism simplificat, valabil pentru toți hidroperoxizii cu carbon terțiar. Astfel, el presupune că în prima etapă a descompunerii are loc formarea unui complex al hidroperoxidului cu una sau mai multe molecule de acid tare (fig. 4), după care complexul format se regrupează, dând un semiacetal:

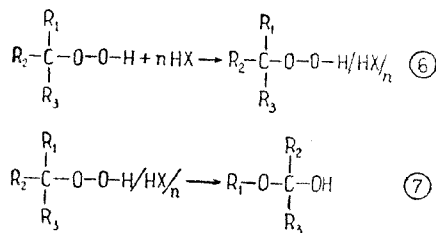
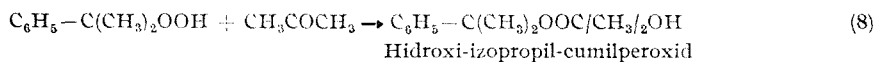


Fig. 4. Mecanismul de descompunere a hidroperoxizilor organici, descris de Sușunov.

R_1 , R_2 și R_3 sînt radicali de hidrocarbură HX este un acid tare iar $n \geq 1$.

Semiactalul format în reacția (7) este instabil și se descompune în fenol și acetonă (în cazul hidroperoxidului de cumen).

Dintre produșii de descompunere, mai ales acetona, în anumite condiții de lucru, are un efect favorabil asupra vitezei de descompunere a hidroperoxidului. Plecînd de la această constatare, Maslennikov și Sușunov [18] presupun formarea produsului intermediar, instabil cu următoarea formulă:



care se descompune apoi, dînd fenol și acetonă.

Schemele de mecanisme de reacție, precum și toate presupunerile care au fost descrise mai sus, se referă la descompunerea hidroperoxizilor organici în cataliză acidă, drept catalizatori fiind utilizați acizi tari, ca: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HSO₃H, HClO₄ etc.

Cu totul altfel se prezintă situația în cazul cînd descompunerea hidroperoxizilor are loc pe cationiți puternic acizi, care sînt prezenți în amestec în stare solidă. În astfel de condiții, în care am lucrat și noi, este greu de imaginat că ar putea să aibă loc formarea apei, așa după cum ne sugerează Kharash în mecanismul dat de el (vezi ecuația 1). În defavorarea acestei reacții pledează și constatarea făcută de noi după care mici adausuri de apă la amestecul de reacție reduc extrem de mult viteza de descompunere, sau altelei fac ca descompunerea să nu mai aibă loc. S-a constatat că, sub acțiunea apei, cationitul utilizat drept catalizator se dezactivează. Prin urmare, descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationiți puternic acizi, nu poate avea loc prin formarea apei ca produs intermediar.

După un număr mare de experiențe de descompunere, efectuate prin folosirea diferiților cationiți puternic acizi am putut constata că descompunerea are loc cu viteză mai mare în prezența adausurilor de acetonă. Această constatare la prima vedere pare să întărească presupunerea lui Maslennikov și Sușunov în privința formării produsului intermediar din ecuația (8).

În scopul de a se verifica această presupunere, în condițiile noastre de lucru, am efectuat mai multe experiențe în care proba destinată descompunerii a fost compusă din hidropoxid de cumen și acetonă în diferite proporții. S-a lucrat la 90°C , folosind drept catalizator diferiți cationiți puternic acizi, fabricați în țara noastră. Am constatat că descompunerea acestor probe se produce cu viteză mare. În schimb, în urma analizei produșilor de reacție am putut constata cu destulă certitudine că fenolul se formează în cantități foarte mici (cca 1%). De aici am tras concluzia că în condițiile de lucru aplicate de noi descompunerea hidropoxidului de cumen nu poate avea loc prin intermediul hidroxi-izopropil-cumilperoxidului (din ecuația 8).

În fig. 5 se prezintă spectrul RMN al hidropoxidului de cumen pur, preparat de noi și utilizat în aceste experiențe speciale. Acest spectru, după cunoștința noastră, încă nu a fost semnalat în literatura de specialitate.

Se observă că în acest spectru dispăre dubletul caracteristic pentru cele două grupări metil din molecula de cumen (vezi fig. 6) deoarece dispăre cuplajul spin-spin dintre protonii grupelor metil și al hidrogenului care s-a îndepărtat de atomul de carbon prin formarea funcțiunii hidropoxidice. Din aceleași motive dispăre multiplicitatea de 7 a hidrogenului singular, alifatic al cumenului ($\tau = 7,3$). De asemenea, se observă o interacțiune slabă spin-spin între protonul din funcțiunea hidropoxidică și protonii din ciclul benzenic, ceea ce face ca singletul caracteristic protonilor aromatici de la $\tau = 2,8$ să se transforme în triplet. O asemenea interacțiune devine posibilă numai dacă admitem că orientarea legăturilor de valență din funcțiunea hidropoxidică este angulară și nu lineară. Aceasta are o importanță mare în privința mecanismului de reacție care urmează să fie descris de noi.

În fig. 7 se prezintă spectrul RMN al amestecului compus din hidropoxid de cumen pur și acetonă pură, care a fost supus descompunerii pe cationiți puternic acizi.

Din aspectrul din fig. 7 reiese că maximele caracteristice celor două grupe metil ale hidropoxidului din amestec sînt identice cu cele ale grupelor metil din hidropoxidul pur (la $\tau = 8,6$). De asemenea, maximele caracteristice grupelor metil ale acetonei pure, sînt identice cu cele ale acetonei din amestec (la $\tau = 8,2$).

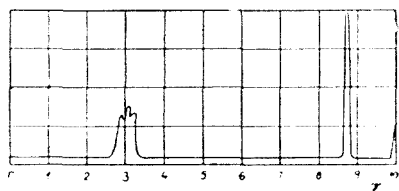


Fig. 5. Spectrul RMN al hidropoxidului de cumen pur.

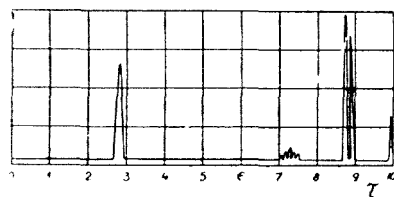


Fig. 6. Spectrul RMN al cumenului.

În figura 8 este redat spectrul RMN al amestecului compus din fenol și acetonă. Acest spectru s-a înregistrat cu scopul de a se putea compara cu spectrul produsului obținut în urma descompunerii amestecului de hidropoxid de cumen pur și acetonă pură.

Din figura 8 reiese că protonii aromatici ai fenolului prezintă un quintet caracteristic, spre deosebire de protonii cumenului care prezintă un singlet. Aceasta are o importanță deosebit de mare în privința identificării produșilor obținuți în urma descompunerii amestecului de hidropoxid de cumen și acetonă, printre care este de așteptat ca în afară de cumen să apară și fenolul.

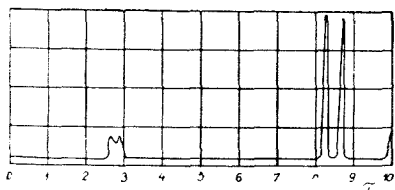


Fig. 7. Spectrul RMN al amestecului de hidroperoxid de cumen și acetona.

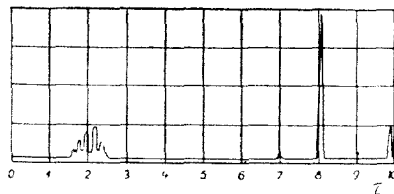


Fig. 8. Spectrul RMN al amestecului de fenol și acetona.

În continuare s-a procedat la înregistrarea spectrului RMN al produsului obținut în urma descompunerii amestecului de hidroperoxid de cumen pur și acetona pe cationiți puternici acizi (Vionit CS-1; Vionit CS-2; Vionit CS-3A, etc), la temperaturi cuprinse între 80 și 90°C (vezi fig 9).

Se observă că fenolul apare în produsul de descompunere în cantități foarte mici. La aceeași constatare se ajunge și prin analize chimice obișnuite. În continuare produsul de descompunere a fost tratat cu o soluție apoasă de NaOH în vederea eliminării din amestec a fenolului, după care s-a trecut din nou la analiza prin RMN a produsului defenolat (vezi fig. 10).

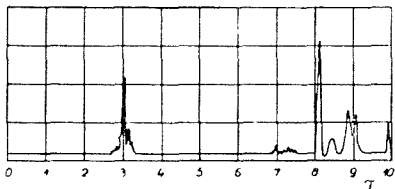


Fig. 9. Spectrul RMN al produsului de descompunere.

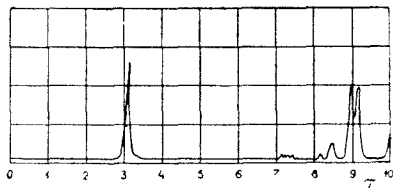


Fig. 10. Spectrul RMN al produsului de descompunere tratat cu o soluție apoasă de NaOH.

La eliminarea fenolului s-a utilizat o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 30%. Înainte de a fi analizat, produsul defenolat s-a uscat pe sulfat de sodiu anhidru, după ce în prealabil a fost spălat de mai multe ori cu apă.

Spectrul din figura 10 este foarte asemănător cu cel al produsului de descompunere netratat cu NaOH, ceea ce constituie încă o dovadă că, în urma descompunerii amestecului de hidroperoxid de cumen și acetona pe cationiți puternici acizi, fenolul se formează în cantități foarte reduse. Prin urmare, se pare că descompunerea hidroperoxidului de cumen nu are loc prin intermediul hidroxi-izopropil-cumilperoxidului (din ecuația 8), așa după cum au presupus Maslennikov și Sușunov [18], deoarece în condițiile de lucru aplicate de noi acest produs este prezent în cantități apreciabile, în schimb prin descompunere acidă, așa după cum s-a constatat, acesta nu dă fenol.

Înainte de a trece la schițarea mecanismului reacției de descompunere, am considerat necesară analizarea cationitului proaspăt, încă neutilizat și al celui utilizat drept catalizator în 30 de experiențe de descompunere. Analiza s-a efectuat atât prin RMN cât și în IR, fiind înregistrate spectrele celor două calități de cationit (fig. 11-14):

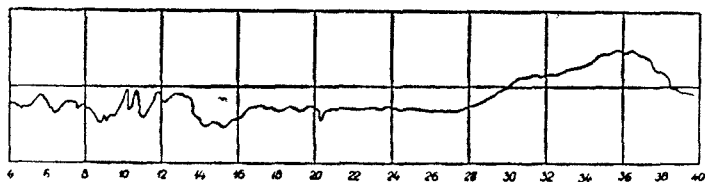


Fig. 11. Spectrul IR al cationitului neutilizat.

Din spectrele RMN și IR prezentate în fig. 11–14 reiese că, utilizat în calitate de catalizator la descompunerea în cataliză acidă a hidroperoxidului de cumen, cationitul nu suferă modificări structurale care ar putea să fie puse în evidență prin metodele de analiză aplicate de noi.

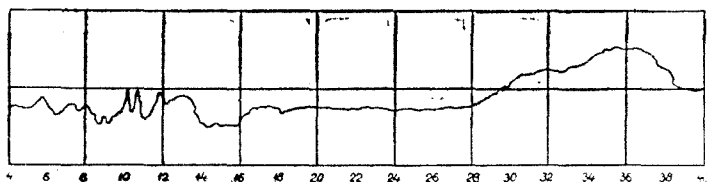


Fig. 12. Spectrul IR al cationitului utilizat la 30 de experiențe de descompunere.

În urma datelor cinetice și a analizelor efectuate asupra materiilor prime, catalizatorului folosit și nefolosit, precum și asupra produșilor de descompunere, pentru reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen în cataliză acidă pe cationiți puternic acizi se propune mecanismul de reacție descris mai jos.

În prima etapă a reacției are loc chemosorbția hidroperoxidului de cumen pe centrele active, acide ale cationitului, după care are loc formarea complexului protonat al hidroperoxidului de cumen. După presupunerea noastră acest complex este de formă ciclică, așa după cum ne indică fig. 15.

În favoarea formării complexului protonat ciclic pledează oarecum și faptul că hidroperoxidul de cumen se descompune în fenol și acetonă și în prezența catalizatorilor cum sînt: AlCl_3 , BF_3 etc, care nu posedă protoni (fiind acizi Lewis), dar care se pot adăuna la perechea de electroni a oxigenului din funcțiunea hidroperoxidică, descompunerea hidroperoxidului putînd să aibă loc deci fără formarea apei ca produs intermediar. De asemenea, energia de activare a reacției de descompunere a hidroperoxidului de cumen pe cationiți puternic acizi, este mică [14–16 kcal/mol].

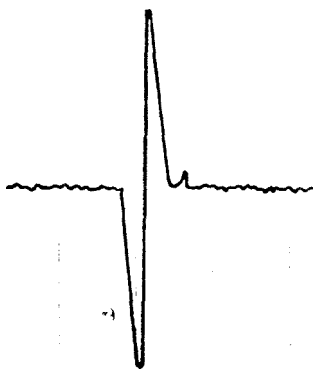


Fig. 13. Spectrul RMN al cationitului neutilizat.



Fig. 14. Spectrul RMN al cationitului utilizat la 30 de experiențe de descompunere.

Structura și orientarea sterică a moleculei de hidroperoxid de cumen fac posibilă formarea complexului protonat ciclic. Carbonul terțiar din molecula de hidroperoxid de cumen are legăturile chimice orientate analog cu cele ale moleculei de metan. Din cauza substituenților voluminoși va exista totuși o mică abatere de la modelul tetraedric. Legătura C—O formează cu legătura O—O un unghi de

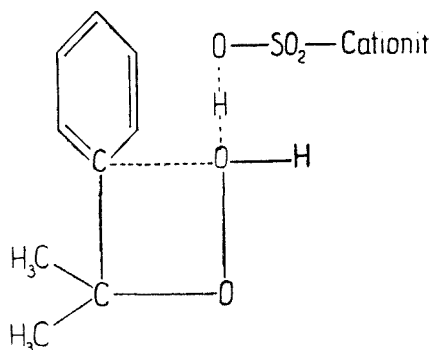


Fig. 15. Complexul protonat ciclic al hidroperoxidului de cumen.

95°, iar legătura O—O închide cu legătura O—H un unghi tot de 95° [19]. Planul atomilor O—O—H este perpendicular pe planul nucleului benzenic, fiind planul de simetrie al moleculei de hidroperoxid de cumen. Hidrogenul din funcțiunea hidroperoxidică prin rotația liberă a legăturii O—O poate ocupa multe poziții care să permită formarea complexului protonat ciclic.

În a doua etapă a reacției are loc descompunerea complexului protonat ciclic prin ruperea concomitentă a legăturilor C—C și O—O, cu formarea imediată a acetonei și fenolului (vezi fig. 16):

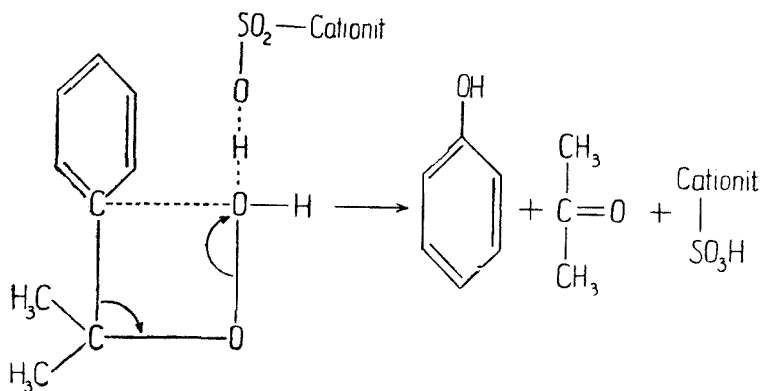


Fig. 16. Descompunerea complexului protonat ciclic al hidroperoxidului de cumen, în fenol și acetone.

Concluzii. În urma rezultatelor experimentale obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationiți puternic acizi [1—7], precum și în urma calculelor cinetice, a analizelor efectuate în IR și prin RMN asupra materiilor prime, cationitului folosit și nefolosit și asupra produșilor de reacție, se propune un mecanism pentru reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen, care presupune formarea pe suprafața cationitului a unui complex protonat ciclic al hidroperoxidului de cumen care apoi se descompune, dând fenol și acetonă.

(Intrat în redacție la 21 mai 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. Vodnár, I., Kulcsár, G. J., Toth, Ed. și Pleșa, C., Rev. Chim., **19**, 1968, p. 120.
2. Vodnár, I., Rev. Chim., **19**, 1968, p. 533.
3. Vodnár, I., Rev. Chim., sub tipar.
4. Vodnár, I., Rev. Chim., sub tipar.
5. Vodnár, I., și Kulcsár, G. J., *Brevet al Republicii Socialiste România*, Nr. **49842**, din 1967.
6. Vodnár, I., *Brevet al Republicii Socialiste România*, Nr. **50614** din 1967.
7. Vodnár, I., *Brevet al Republicii Socialiste România*, Nr. **50603** din 1967.
8. Kharash, M.S., Fone, A. și Nudenberg, W., J. Org. Chem., **15**, 1950, p. 748.
9. Seubold, F.H. și Vaughan, W.E., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3790.
10. Krupalov, B.D. și Golovanenko, B., *Sovmestnoe polucenia fenola i acetona*, Goskhimizdat, Moscova, 1963, p. 125.
11. Sușunov, V.A. și Sliapnikov, Y., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **128**, 1959, p. 341.
12. Sușunov, V.A. și Iablokov, V.A. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **151**, 1963, p. 869.
13. Wieland, H. și Maier, J., Ber. dtsh. Chem. Ges., **64**, 1931, p. 1205.
14. Criegee, R. și Kaspar, R., Ann. **560**, 1948, p. 127.
15. Hock, H. și Kropf, K., Ber. dtsh. Chem. Ges., **88**, 1955, p. 1544.
16. Bartlett, P.D. și Storey, B.T., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 4954.
17. Sușunov, V.A. și Maslennikov, V.P., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **176**, 1967, p. 1355.
18. Maslennikov, V.P. și Sușunov, V.A., Trudy po khim. i khim. tehnol., **3**, 1965, p. 34 Gorkij.
19. Nenițescu, C.D., *Chimie generală*, Editura tehnică, București, 1963, p. 376.

РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА НА ИОНООБМЕННИКАХ (V)

Механизм реакции

(Резюме)

Вследствие результатов, полученных при разложении гидроперекиси кумола на сильно кислых катионитах [1—7], а также вследствие кинетических вычислений и анализов ИК и ЯМР сырья, использованного и неиспользованного катионита и продуктов реакции предлагается механизм для реакции разложения гидроперекиси кумола.

Согласно предложенному механизму, на поверхности катионита образуется протонированный циклический комплекс гидроперекиси кумола, который затем разлагается и получается фенол и ацетон.

DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE ON ION EXCHANGERS (V)

Reaction Mechanism

(Summary)

On the basis of the results obtained in the decomposition of the cumene hydroperoxide on strongly acidic cationites [1—7] and using the results of kinetic calculations and infrared and NMR analysis of starting materials, cationite and reaction products, a mechanism is suggested for the decomposition reaction of cumene hydroperoxide.

According to the suggested mechanism a protonated cyclic complex of the cumene hydroperoxide is formed on the cationite surface. This complex is further decomposed to give phenol and acetone.

ÜBER α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXIX)

Potentiometrische Untersuchung über die Bildung der Kupfer (II)-chelate mit 1,2-Cyclopentandiondioxim

FRANCISC MÁNOK, CSABA VÁRHELYI und ILONA MIKULÁS

Die α -Dioxime bilden im allgemeinen mit Kupfer (II)-salzen in Wasser leicht lösliche, braune Chelatverbindungen. Im Falle des Dimethylglyoxims entstehen braungelbe Chelate mit einem Molarverhältnis $\text{Cu}:\text{DH}_2 = 1:1$, bzw. $1:2$ [1]. Die Stabilitätskonstanten der $\text{Cu}(\text{DH})^+$ und $\text{Cu}(\text{DH})_2$ wurden aus potentiometrischen Messungen, im Vergleich zu den analogen Komplexen anderer Übergangsmetalle, wie $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Cd}(\text{II})$ durch Burger und Mitarbeiter [2–4], und Dyrssen [5], als auch aus Löslichkeitsversuchen [6] berechnet. Von den Kupfer (II)-Chelaten der anderen Dioxime wurden die Derivate des *o*-Chinondioxims [7] des Acetylacetondioxims [8] und Furyldioxims [9] untersucht.

Die analogen Chelate des Kupfers mit vicinalen alicyclischen Dioximen wurden sehr wenig untersucht. P e s h k o v a und B o c h k o v a [10] haben einige potentiometrische Messungen im Falle der 1,2-Cyclohexandiondioximato-kupfer (II)-derivate in 50% iger wässriger Dioxanlösung durchgeführt.

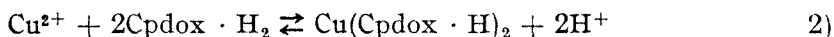
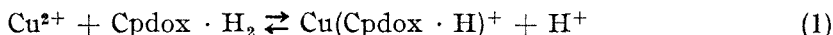
In unseren früheren Arbeiten [11, 12] haben wir das Kupfer (II)-Cyclohexandiondioxim-System im Wasser durch kolorimetrische, potentiometrische und polarographische Messungen untersucht.

Das niedrige Homolog der alicyclischen Dioxime, des 1,2-Cyclopentandiondioxim ($\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) wurde von koordinationschemischen, bzw. analytischen Standpunkt aus sehr wenig untersucht.

Es wurde beobachtet, dass das Cyclopentandiondioxim, im Gegensatz zu den höheren Homologen (Cyclohexandiondioxim, Cycloheptandiondioxim), das Nickel aus wässrigen Lösungen nur in einem engen pH-Bereiche zwischen 8–9 ausscheidet [13]. Ihre Kobalt (III)-Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ haben eine kleinere thermische Stabilität, als die entsprechenden Derivate des Cyclohexandiondioxims. Die Beständigkeit gegen Hydrolyse fällt in der Reihe $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^- > [\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{X}_2]^- > [\text{Co}(\text{CpdoxH})_2\text{X}_2]^-$.

Die Wechselwirkung des Cyclopentandiondioxims mit Kupfer (II)-salzen wurde nicht untersucht.

Man kann annehmen, dass auch in Kupfer (II)-Cyclopentandiondioxim-Wasser-Systemen, analogerweise mit den anderen α -Dioximen sich folgende Gleichgewichte einstellen :



Beim Behandeln der Kupfer (II)-salzlösungen mit Cyclopentandiondioxim in acetatgepufferten Lösungen entsteht nur eine braune Färbung, und in Gegensatz zu dem Cycloheptandiondioxim, fällt kein kristalliner Niederschlag aus mässig konzentrierten Lösungen aus.

In vorliegender Arbeit wurde eine potentiometrische Untersuchung für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) und (2) : K_1 und K_2 durchgeführt.

Es wurde auch die Säuredissoziationskonstante des 1,2-Cyclopentandiondioxims bestimmt und mit Hilfe dieses K_a -Wertes die Bildungskonstanten β_1 und β_2 der Kupfer (II)-cyclopentandion-dioxim-Chelate berechnet. Die Bestimmungen wurden bei 20° in thermostatierten Bedingungen durchgeführt. Die Ionenstärke der Lösungen wurde mit Hilfe von NaNO_3 auf $\mu = 0,2$ eingestellt.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion (1.) Es wurde die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in verschiedenen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — Cyclopentandiondioxim-Mischungen im Verhältnissen $\text{Cu}^{2+}/\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2 \geq 8$ verfolgt.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einem pH-Meter LPU (UdRSS) unter Verwendung von einer Glaselektrode, als Indikatorelektrode, gemessen. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt.

Man kann annehmen, dass die Reaktion (2) im Falle eines genug grossen Überschusses von Kupfer (II), im Vergleich mit dem Chelatbildner, praktisch nicht stattfindet, und auch die Hydrolyse des Kupfers (II) in dem untersuchten pH-Bereiche vernachlässigt werden kann. In diesem Falle sind folgende Gleichungen gültig :

$$[\text{Cu}(\text{CpdoxH})^+] = [\text{H}^+] \quad (3)$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

$$C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2} - [\text{H}^+] = [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2] \quad (5)$$

wo $C_{\text{Cu}^{2+}}$ und $C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2}$ ist die Gesamtkonzentration des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, bzw. des 1,2-Cyclopentandiondioxims.

Für K_1 haben wir die folgende Gleichung :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{\{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{H}^+]\} \cdot \{C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2} - [\text{H}^+]\}} \quad (6)$$

Die Messergebnisse und die mit Hilfe der Gleichung (6) berechneten K_1 -Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Gleichgewichtskonstante (K_1) der Reaktion (1)

No.	$C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2}$ 10^4	$[\text{H}^+]$ 10^4	$[\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]$ 10^4	$[\text{Cu}^{2+}]$ 10^4	K_1
1	2,64	1,95	0,69	99,75	$5,52 \cdot 10^{-2}$
2	5,28	3,36	1,93	98,35	$5,91 \cdot 10^{-2}$
3	7,92	4,35	3,67	97,35	$5,44 \cdot 10^{-2}$
4	10,56	5,40	5,16	96,30	$5,87 \cdot 10^{-2}$
5	13,20	6,30	6,90	95,40	$6,02 \cdot 10^{-2}$
Mittelwert:					$5,8 \cdot 10^{-2}$

Wie ersichtlich schwanken die berechneten Werte der Konstante um einem Mittelwert, was darauf hinweist, dass die Reaktion (2) in unseren Experimentierbedingungen ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_2 der Reaktion (2). In einer anderen Reihe von Messungen wurde das $\text{Cu}^{2+} - \text{Cpdox} \cdot \text{H}_2$ -Verhältnis zwischen 3 und 0,4 verändert. In solchen Bedingungen kann man die Reaktion (2) nicht vernachlässigen.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_2 wurden folgende Gleichungen angewendet:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = [\text{Cu}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{K_1 [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]^2}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (7)$$

$$C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2} = [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2] + [\text{Cpdox} \cdot \text{H}^-] + \text{Cu}^{2+} \left\{ \frac{K_1 \cdot [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_2 \cdot [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]^2}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (8)$$

Das Cyclopentandiondioxim ist eine sehr schwache Säure und deshalb kann man die Konzentration der Cyclopentandiondioxim-Ionen ($[\text{Cpdox} \cdot \text{H}^-]$) bei den Rechnungen vernachlässigen.

Mit Berücksichtigung dieser Erscheinung geht hervor:

$$C_{\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2} - [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2] = [\text{H}^+] \quad (9)$$

Durch Kombination der Gleichungen (7), (8) und (9) gelangt man zur Endgleichung:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+] \cdot K_1 \cdot [\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2] \{ [\text{H}^+] - C_{\text{Cu}^{2+}} \}}{[\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]^2 \{ 2C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{H}^+] \}} \quad (10)$$

Die Messergebnisse und die auf Grund der Gleichung (10) berechneten K_2 -Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Gleichgewichtskonstante (K_2) der Reaktion (2)

No.	C_{CpdoxH_2} 10^4	$[\text{H}^+]$ 10^4	$[\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2]$ 10^4	$[\text{Cu}^{2+}]$ 10^4	K_2
1	26,4	14,5	11,9	20,3	0,809
2	39,6	19,3	20,3	20,3	0,816
3	52,8	23,2	29,6	20,3	0,820
4	13,2	9,5	3,7	40,6	0,808
5	26,4	17,0	9,40	40,6	0,827
6	39,6	23,5	16,1	40,6	0,482
Mittelwert :					0,82

Zur Berechnung der Bildungskonstanten β_1 und β_2 der Kupfer (II)-cyclopentandiondioximin-Chelaten wurde auch die erste Säuredissoziationskonstante des Cyclopentandiondioxims in 0,2 m NaNO_3 bestimmt.

Es wurde die Wasserstoffionenkonzentration der teilweise mit 0,01 n Natriumhydroxyd neutralisierten Cyclopentandion-dioximlösungen in 0,2 m NaNO_3 gemessen. Die störende Wirkung der Kohlensäure wurde vorher durch 10–12 Min. Sieden entfernt. Die genaue pH-Werte wurden mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt. Die Messergebnisse und die berechneten Säuredissoziationskonstanten (K_a) befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

Bestimmung der ersten Säuredissoziationskonstante des 1,2-Cyclopentandiondioxims

$[\text{Na}^+]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cpdox} \cdot \text{H}^-]$	$[\text{CCpdox} \cdot \text{H}_2]$	K_a
$8,25 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-10}$	$7,91 \cdot 10^{-4}$	$25,09 \cdot 10^{-4}$	$7,88 \cdot 10^{-11}$
$16,50 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-11}$	$15,50 \cdot 10^{-4}$	$17,50 \cdot 10^{-4}$	$7,62 \cdot 10^{-11}$
$24,75 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-11}$	$22,46 \cdot 10^{-4}$	$10,54 \cdot 10^{-4}$	$7,99 \cdot 10^{-11}$
Mittelwert :				$7,8 \cdot 10^{-11}$

$$C_{\text{CpdoxH}_2} = 33,0 \cdot 10^{-4}$$

Die erste Säuredissoziationskonstante dieses alicyclischen Dioxims hat eine den K_a -Werten anderer α -Dioxime entsprechende Grössenordnung.

Für die Bildungskonstanten β_1 und β_2 der Kupfer (II)-cyclopentandiondioximin-Chelaten wurden folgende Werte erhalten:

$$\beta_1 = \frac{K_1}{K_a} = 7,4 \cdot 10^8; \quad \beta_2 = \frac{K_2}{(K_a)^2} = 1,4 \cdot 10^{20}.$$

Aus dem Vergleich dieser Bildungskonstanten mit denjenigen der analogen Kupfer (II)-cyclohexandiondioximin-Chelaten, geht hervor, dass der β_1 für $\text{Cu}(\text{Cpdox} \cdot \text{H})^+$ kleiner als β_1 für $\text{Cu}(\text{Niox} \cdot \text{H})^+$ ist. Der β_2 -Wert ist für $\text{Cu}(\text{Cpdox} \cdot \text{H})_2$ grösser, als derjenige für $(\text{Cu}(\text{NioxH})_2)$.

Der Bildungsgrad der Kupfer (II)-cyclopentandiondioximin-Chelaten ist bei gleichwertigen Oximkonzentrationen kleiner, als derjenige, der analogen Cyclohexandiondioximin-Chelaten, was durch den schwächeren sauren Eigenschaften des Cyclopentandiondioxims im Vergleich mit seinem höheren Homolog erklärt werden kann.

(Eingegangen am 1. Juni 1970)

L I T E R A T U R

1. A. K. Babko und M. Korotun Zhur. obshchei Khim., **23**, 1302 (1953).
2. K. Burger und I. Ruff, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **41**, 75 (1964).
3. K. Burger und I. Ruff, Talanta, **10**, 329 (1963).
4. K. Burger und I. Ruff, Magyar Kém. Polyóirat, **70**, 351 (1964).
5. D. Dyrssen, Acta Chem. Scand., **14**, 51 (1960).
6. D. Fleischer und H. Freiser, J. Phys. Chem., **66**, 389 (1962).
7. E. Frasson, R. Bardi und S. Bezzì, Acta Cryst., **6**, 487 (1953).
8. K. Burger und F. Molnár, Magyar Kém. Polyóirat, **73**, 77 (1967).
9. I. Ruff und K. Burger, Magyar Kém. Polyóirat, **71**, 437 (1965).
10. V. M. Peshkova und V.M. Bochkova, Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Khim. i khim. Technol., **1**, 62 (1958).
11. F. Mánok, Cs. Várhelyi und Zsuzsanna Kiss-Rajhona, Rev. Roumaine Chim., **14**, 1251 (1969).
12. F. Mánok, Cs. Várhelyi und Ilona Mikulás, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15**, (1), 113 (1970).
13. R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **13**, (1) 53 (1968).
14. Cs. Várhelyi, I. Zsakó und Z. Finta, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15**, (1), 81 (1970).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR DE TRANZIȚIE (XXIX)

Studiu potențimetric asupra formării chelaților de cupru (II) cu 1,2-ciclopentandiondioximă
(Rezumat)

S-a studiat formarea chelaților de cupru cu 1,2-ciclopentandiondioximă ($\text{CpdoxH}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) în soluții apoase, urmărind variația concentrației ionilor de hidrogen la amestecarea soluțiilor de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2$ în diferite proporții.

Formarea chelaților are loc în două trepte: (1) și (2).

Folosind un exces mare de Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2 \geq 8$), s-a calculat constanta de echilibru a reacției (1) ($K_1 = 5,8 \cdot 10^{-2}$). Prin amestecarea soluțiilor de Cu^{2+} și $\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2$ în concentrații apropiate, s-a calculat valoarea constantei de echilibru pentru reacția (2) ($K_2 = 0,82$). Tăria ionică constantă a soluțiilor a fost asigurată cu NaNO_3 0,2 n.

S-au comparat constantele de formare β_1 și β_2 cu valorile corespunzătoare referitoare la chelații de cupru (II) cu 1,2-ciclohexandiondioximă. S-a determinat și constanta de aciditate a CpdoxH_2 în NaNO_3 0,2 n prin metoda potențimetrică.

ОБ α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXIX)

Потенциометрическое исследование образования хелатов меди (II) с 1,2-циклопентандиондioxимом

(Резюме)

Авторы изучали образование хелатов меди с 1,2-циклопентандиондioxимом ($\text{CpdoxH}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) в водных растворах, прослеживая изменение концентрации водородных ионов при смешивании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2$ в различных пропорциях.

Образование хелатов имеет место в двух ступенях: (1) и (2).

Используя большой избыток Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2 \geq 8$), авторы вычислили константу равновесия реакции (1) ($K_1 = 5,8 \cdot 10^{-2}$). Путем смешивания растворов Cu^{2+} и $\text{Cpdox}\cdot\text{H}_2$ в близких концентрациях вычислилось значение константы равновесия для реакции (2) ($K_2 = 0,82$). Постоянная ионная сила растворов была обеспечена NaNO_3 0,2 н.

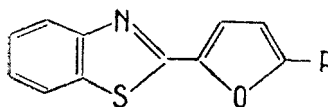
Авторы сравнили константы образования β_1 и β_2 с соответствующими значениями хелатов меди (II) с 1,2-циклогександиондioxимом. Была определена и константа кислотности CpdoxH_2 в NaNO_3 0,2 и потенциометрическим методом.

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A 2-[5'-NITROFURIL (2')]- BENZTIAZOLULUI

Notă de laborator

VALER FĂRCĂȘAN și FLORICA PAIU

Încercările pentru obținerea 2-[5'-nitrofuril (2')]-benztiazolului (I) încep prin studiul comportării la nitrare a 2-furil (2')-benztiazolului (II) [1]. În stare pură substanța a fost preparată de H. Berger și colab. [2] și apoi de noi [3] pe alte căi.



I: R = NO₂; II: R = H; III: R = Br

Că ocazia cercetărilor pe care le efectuăm în legătură cu sinteza și comportările furil-benziazolilor, am constatat că 2-[5'-bromfuril(2')]-benztiazolul (III), care se obține cu randamente foarte bune prin bromurarea lui II [1], reacționează cu nitritul de sodiu în acid acetic glacial pentru a da 2-[5'-nitrofuril(2')]-benztiazolul (I). O comportare asemănătoare a fost semnalată și în clasa furil-benzimidazolilor [4].

Având în vedere că I este o substanță biologic activă [2] și că reacția de mai sus reprezintă o metodă de praparare din multe puncte de vedere mai avantajoasă decât cele cunoscute, am considerat utilă publicarea ei.

Metoda de lucru. 0,5 g III se dizolvă în 8 ml acid acetic glacial la cald. Se răcește la temperatura ambiantă și se adaugă treptat, sub agitare, 0,37 g nitrit de sodiu mojarat fin. Se încălzește pe baia de apă timp de o oră. După răcire se filtrează, iar precipitatul se spală cu apă, obținându-se astfel 0,43 g produs cu p.t. 231°C. După recristalizare din 15 ml acid acetic glacial se ajunge la 0,28 g (63,5%) substanță pură cu p.t. 234–235°C.

Proba amestecului cu I obținut pe altă cale [3] nu dă depresiune.

C ₁₁ H ₆ N ₂ O ₃ S (246,2)	calculat	N 11,38
	găsit	N 11,19

(Intrat în redacție la 9 iunie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. Fărcășan, V., și Makkaý, C., Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 145 (1959).
2. Boehringer, C.F., und Soehne G. m. b. H. Ger. 1.138.058. Oct. 18, 1962. Chem. Abstr. **58**, 9088 h (1963).
3. Fărcășan, V., și Paiu F., Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **11**, (2), 107 (1966).
4. Pojarskii, F.T., Buhaeva V.T., Simonov A.M., și Saveleva R.A., Himia Geteroțikiliceskih Soedinenii, **1969**, 183.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 2-[5'-НИТРОФУРИЛ (2')] - БЕНЗТИАЗОЛА

(Резюме)

Путём обработки 2-[5'-бромфурил (2')] - бензтиазола (III) нитритом натрия в ледяной уксусной кислоте получается с хорошим выходом 2-[5'-нитрофурил (2')] - бензтиазол (I).

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION DU 2-[5'-NITROFURYLE (2')]-BENZTHIAZOL

(Résumé)

Par le traitement du 2-[5' bromfuryle (2')]-benzthiazol (III) au nitrite de sodium dans de l'acide acétique glacial, on obtient avec de bons rendements le 2-[5'-nitrofuryle (2')]-benzthiazol (I).

G. Charlot, *Les réactions chimiques en solutions. L'analyse qualitative minérale* (Reacții chimice în soluții. Analiza calitativă anorganică). VI-e édition, Masson, Paris, 1969, 468 p.

Cunoscut autor a numeroase lucrări fundamentale din domeniul chimiei analitice (*Les réactions électrochimiques, Cours de Chimie analytique générale*, etc.), în lucrarea de față tratează aspectele de bază ale analizei chimice calitative anorganice.

Lucrarea cuprinde trei părți. În prima parte — generalități, sînt tratate bazele teoretice ale reacțiilor în fază omogenă (oxidanți și reducători, acizi și baze, complecși, complecși și aciditate, complecși și oxido-reducere, oxido-reducere și aciditate), reacțiile cînd sînt mai multe faze (reacții de precipitare, reacții în prezența unui al doilea dizolvant, schimbători de ioni, etc.), precum și echilibrele nerealizate (reacții lente, indicatori și reactivi, relații între proprietăți și structură).

Partea a doua se ocupă de proprietățile chimice și de caracteristicile ionilor (grupa metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, metalele prețioase, compuși ai oxigenului, compuși cu sulf, compuși ai halogenilor, ai fosforului, ai carbonului, etc.).

Partea a treia se ocupă de tehnica și mersul analizei calitative.

Două aspecte de bază se desprind din lucrare :

1. Fundamentarea riguroasă a reacțiilor analitice ;
2. Folosirea celor mai noi și mai sensibili reactivi de identificare.

Cu alte cuvinte, lucrarea tratează analiza calitativă prin prisma celor mai moderne cuceriri ale chimiei. Însăși clasificarea materialului reflectă acest punct de vedere al autorului.

Indicarea valorilor constantelor de echilibru, a valorii potențialelor redox, precum și folosirea a numeroase grafice care descriu sugestiv echilibrele folosite, conferă lucrării nu numai un înalt nivel de expunere, dar și o ușoară accesibi-

litate, făcînd-o unică printre toate lucrările similare apărute pînă acum.

Adăugînd la nivelul științific ridicat și condițiile grafice ireproșabile, lucrarea se recomandă atît studenților și cadrelor didactice din învățămîntul superior și din institutele de cercetări, cît și chimiștilor analiști din laboratoarele uzinale.

C. LITEANU

Chemical energetics and the curriculum (Energetica chimică și programa școlară), Editat de Prof. D. J. Millen, Ph.D., D.Sc., FRIC. Editura Collins, 1969, London-Glasgow, 190 pg.

Cartea cuprinde materialul unor cursuri de perfecționare a cadrelor didactice din învățămîntul liceal, avînd ca temă introducerea unor noțiuni de energetică chimică la nivelul elevilor de liceu. Cele 11 capitole care alcătuiesc cartea au fost scrise de autorități recunoscute în diferite domenii ale chimiei.

Scopul declarat al lucrării este acela de a atrage atenția corpului didactic asupra principiilor probleme energetice, care trebuie introduse în învățămîntul liceal pentru o mai bună înțelegere a fenomenelor chimice. Acest scop a fost fără îndoială atins. Mai mult decît atît, unii dintre autori sugerează căile cele mai accesibile de predare a cunoștințelor de energetică chimică și în toate capitolele se dau exemple utile și interesante de aplicare.

În primul capitol Sir Ronald Nyholm arată importanța energeticii ca bază a înțelegerii chimiei, chiar la nivel de liceu, dînd exemple cum se pot distinge legăturile covalente de cele ionice. Energiile de legătură și de disociere sînt tratate foarte sistematic și clar, în capitolul al 2-lea, de R. A. Ross. Capitolul al 3-lea, de R. B. Helsop, este dedicat explicării reacțiilor endoterme. Ni se pare foarte inspirată paralela dintre conducerea

curentului electric sub o diferență de potențial și cea a „căldurii” sub o diferență de temperatură. De fapt ceea ce se transportă este în cel de-al doilea caz dezordinea, în timp ce în primul caz este sarcina electrică. Capitolele 4, de P. G. Ashmore și 11, de C. A. Coulson sînt dedicate relației dintre energetică și echilibru.

Energetica cristalelor ionice și a soluțiilor este tratată de M. L. Tobe în capitolul 5, folosind cicluri Haber-Born și potențiale de electroad standard. Din păcate termenul de potențial de electroad este folosit în sensul de potențial de oxidare și nu în sensul de potențial de reducere, așa cum se recomandă de către IUPAC, și cum de altfel, îl folosește, în capitolul 11, C. A. Coulson. Se dau însă exemple excelente de aplicare a energiei la aprecierea stabilității unor compuși și a posibilității de realizare spontană a reacțiilor.

Implicațiile energiei în cinetică prin intermediul complexelor critici sînt bine expuse și exemplificate de Peter Sykes în capitolul 6. S. H. Walmsley, în capitolul 7, intitulat „Energetică și radiația”, tratează cuantificarea nivelelor de energie din atomi și molecule cu multă competență, dar nu ni se pare potrivit exprimarea energiei fotonilor în număr de unde (cm^{-1}), întrucît duce la confuzii în legătură cu dimensiunile fizice. D. J. Millen, în capitolul 8, face o excelentă prezentare calitativă a legilor statistice, totuși tratarea cantitativă este puțin prea pretențioasă pentru a putea găsi acces la înțelegerea elevilor. Același lucru se poate spune și despre capitolul 9, al lui Allain Maccoll, dedicat volatilității, mult prea abstract și clasic, pentru a oferi vre-o idee nouă profesorilor de liceu.

În sfîrșit, J. G. Raitt, în capitolul 10, dă sugestii de aplicare a conceptelor energetice în prezentarea structurii atomului. Este deosebit de bine tratată legătura de hidrogen și sînt foarte bine alese experiențele pentru demonstrarea nivelelor de energie din atom, și pentru punerea în evidență a legăturilor de hidrogen. Toate experiențele propuse se pot efectua fără alte adaptări de elevi.

În ansamblu, cartea constituie un ajutor prețios pentru profesorii de chimie și de fizică, dar poate fi utilă unui larg cerc de cititori, de la studenți pînă la specialiști în diferitele domenii ale chimiei, de aceea o recomandăm cu căldură.

G. NIAC

În editura Bordas (1970), „Collection Études Supérieures”, J. C. D a m i a n o publică volumul **Problèmes de chimie générale**.

Cartea are 171 pagini și urmărește să pună la îndemîna cititorului o serie de probleme (exerciții) din domeniul chimiei, în care se operează

cu noțiunile fundamentale de chimie generală (chimie fizică).

În cinci capitole sînt trecute în revistă: cinetica chimică, echilibrele în soluții diluate, electrochimia, termodinamica și echilibrele chimice, cel de al șaselea fiind consacrat diagramelor. Pentru fiecare capitol în parte sînt definite foarte clar noțiunile de bază și se dau relațiile matematice care sintetizează fenomenul sau procesul pus în discuție. Cele 75 probleme (exerciții) cuprinse în volum sînt judicios alese și instructive.

Soluțiile problemelor, discutate în detaliu, formează obiectul părții a doua (85 pagini).

Lucrarea se adresează studenților care au cunoștințele fundamentale de chimie fizică și este de un deosebit folos pentru cel interesat să revadă în timp scurt acest domeniu al chimiei.

V. FĂRCĂȘAN

Das Fischer Lexikon — Chimie (Lexiconul Fischer — Chimie), redactat de dr. Hans Keller, prof. dr. Friedrich Klages, prof. dr. Robert Schwartz și prof. dr. Ulrich Wannagat; ediția nouă, Fischer Bücherei G.m.b.H., Frankfurt am Mein, 1970.

Lexiconul cuprinde capitolele de bază ale chimiei, aranjate în ordinea alfabetică a cuvintelor principale de titluri. Se tratează succint și la un nivel științific adecvat cele mai esențiale probleme teoretice, cit și aplicațiile practice ale combinațiilor anorganice și organice, ale proceselor și reacțiilor chimice. Se dau o serie de grafice, tabele și date privind constantele fizice și alte proprietăți ale elementelor și combinațiilor organice. Problemele evidențiate prin cuvinte-titluri sînt tratate pe baza celor mai moderne teorii și interpretări.

Cartea se adresează pe de o parte specialiștilor în vederea reinnoirii, respectiv completării unor cunoștințe din diversele domenii ale chimiei. Totodată, acest lexicon se adresează și acelor nespecialiști care doresc să-și însușească teoriile și noțiunile de bază ale chimiei contemporane. Pentru aceștia din urmă redacția a întocmit un îndrumător, cu privire la ordinea ce se recomandă a fi urmărită în realizarea acestor studii.

Numărul exemplarelor editate de la prima apariție (anul 1961) pînă în 1970 atinge 175 000,

fapt care ilustrează interesul față de acest lexicon. În noua ediție (1968) au fost complet refăcute și modernizate temele tratate sub cuvintele-titluri: atomi, legături chimice, nomenclatură, combinații complexe, metale, nemetale, sistemul periodic, seriile radioactive, acizi — baze — săruri, etc. S-au adus completări potrivit progreselor cercetărilor științifice și la celelalte cuvinte-titluri.

Considerăm foarte utilă lista de bibliografie

de la sfârșitul lexiconului, care cuprinde, sistematizate pe teme, cele mai reprezentative manuale și tratate de chimie editate în ultimii 15 ani. În prima parte sînt înșirate tratate generale (introdactiv), urmate de manuale ale domeniilor speciale, corespunzătoare diferitelor ramuri ale chimiei.

E. VARGHA

I. P. Cluj 462/1970

C. F. 24

În cel de al XV-lea an de apariție (1970) *Studia Universitatis Babeş—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 Babeş—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 Babeş—Bolyai* comportent les séries suivantes :

mathématiques—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