

STUDIA  
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA  
FASCICULUS 1

1971

C L U J

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

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

**COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. 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 1

---

Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon: 13450

---

#### SUMAR – СОДЕРЖАНИЕ – CONTENTS – SOMMAIRE – INHALT

I. ZSAKÓ, C. ANGHEL, R. COHN, Acid-Base Equilibrium of the Phenylcyanomethylene-p-Quinone-Oxime ● Echilibrul acid-bază al fenilcianometilen-p-chinonoximei ● Кислотно-основное равновесие фенолцианометилена-п-хиноноксима . . . . .	5
C. ANGHEL, AL. SILBERG, On some Quinolinic Hydrazides ● Hidrazide din clasa chinolinei ● Гидразиды из класса хинолина . . . . .	9
M. VĂGĂONESCU, M. IONESCU, The 2,4-Dinitrophenol Preparation from 2,4-Dinitro-halogen-benzen (II) ● Obținerea 2,4-dinitrofenolului de la 2,4-dinitrohalogen-benzeni (II) ● Получение 2,4-динитрофенола из 2,4-динитрогалогенбензолов (II) . . . . .	13
Acad. R. RIPAN, G. TĂUTU, Determinarea ascorbimetrică a aurului, argintului și bioxidului de plumb ● Аскорбиометрическое определение золота, серебра и двуокиси свинца ● Détermination ascorbimétrique de l'or, de l'argent et du bioxyde de plomb . . . . .	17
CS. VÁRHELYI, L. SZOTYORI, I. PÁLFI, Über $\alpha$ -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXX). Bis-Cyclopentandiondioximato-dinitro-kobaltiate ● Despre $\alpha$ -dioximații metalelor de tranziție (XXX). Bis-ciclopentandiondioximato-dinitro-cobaltiați ● Об $\alpha$ -диоксиматах переходных металлов (XXX). Бис-циклопентандиондиоксимато-динитро-кобальтиаты . . . . .	21
D.C. CÖRMÖS, I. MARUȘCIAC, Metoda ariei în determinarea volumului de echivalență în titrarea potențiometrică ● Метод площади в определении объема эквивалентности при потенциометрическом титровании ● La méthode de l'aire dans la détermination du volume d'équivalence pour le titrage potentiométrique . . . . .	27
S. GOCAN, T. HODIȘAN, M. LITEANU, C. LITEANU, Termocromatografia pe hirtie (XV). Influența intervalului de temperatură care creează gradientul de temperatură asupra separării amestecurilor: $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ , $Ce^{3+} + La^{3+}$ și $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$ ● Термохроматография на бумаге (XV). Влияние температурного интервала образующего температурный градиент, из отделения смесей: $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ , $Ce^{3+} + La^{3+}$ и $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$ ● Thermochromatographie sur papier (XV). Influence de l'intervalle de température créant le gradient de température sur la séparation des mélanges $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ , $Ca^{3+} + La^{3+}$ et $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$ . . . . .	37
G. NIAC, M. GIURGIU, Unele aspecte ale reducerii ionului permanganat cu tiosulfat ● Некоторые аспекты восстановления иона перманганата тиосульфатом ● Aspects de la réduction de l'ion permanganate par le thiosulfate . . . . .	43

- I. SCHWARTZ, Contribuții la studiul unor heterocicluri (XVIII). Calcule O.M.H. la unii derivați ai 2-fenil-4-clormetilthiazolului, la 2-anilino-4-clormetil-tiazol și la 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazol ● К изучению некоторых гетероциклов (XVIII). Вычисления ОМН у некоторых производных 2-фенил-4-хлорметилтиазола, 2-анилино-4-хлорметилтиазола и 2-анилино-5-метил-1,3,4-тиадиазола ● Contributions à l'étude de certains hétérocycles (XVIII). Calculs O.M.H. pour les dérivés 2-phényle-4 chloreméthylethiazols, 2-anilino-4-chloreméthyle-thiazol et 2 aniline-5 méthyle-1,3,4 thiadiazol . . . . . 51
- A. POP, I. CORMOȘ, A Study of the Catalytic Activity of Some  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Systems in the Decomposition Reaction of Cumene Hydroperoxide (II). The Activity of Systems in Relation with their Acidity ● Contribuții la studiul activității catalitice a unor sisteme  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  în reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen (II). Activitatea sistemelor în funcție de aciditatea acestora ● К изучению каталитической деятельности некоторых систем  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в реакции разложения гидроперекиси кумола (II). Деятельность систем в зависимости от их кислотности 61
- L. KÉKÉDY, F. MAKKAY, G.S. WAGNER, Voltametria ciclică a sistemului Fe(III)/Fe(II) pe electrozi de platină pretratați ● Циклическая вольтамметрия системы Fe(III)/Fe(II) на предварительно обработанных платиновых электродах ● Cyclic Voltammetry of Fe(III)/Fe(II) System Using Pretreated Platinum Electrodes . . . . . 69
- F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI, A. BENKŐ, Über  $\alpha$ -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXXI). Amperometrische Titration des Kupfers mit Diaminoglyoxim ● Despre  $\alpha$ -dioximații metalelor de tranziție (XXXI). Titrarea amperometrică a cuprului (II) cu diaminogloximă ● Об  $\alpha$ -диоксиматах переходных металлов (XXXI). Амперометрическое титрование меди (II) диаминоглиоксимом . . . . . 75
- Acad. R. RIPAN, F. MÁNOK, Studii colorimetric al sistemului arsenat-molibdat la temperatura 100°C ● Колориметрическое исследование системы arsenat-молибдат при температуре 100°C ● Étude colorimétrique du système arsénate-molybdate à la température de 100°C . . . . . 79
- C. IJTEANU, E. HOPÎRTEAN, Studiu asupra electrozilor-membrane polimer+plastifiant (VI). Utilizarea membranei de PCV + tricrezilfosfat în titrarea potențimetrică acido-bazică automată ● Исследование электродов-мембран полимер + пластификатор (VI). Использование полихлорвинильной мембраны + трикрезилфосфат в автоматическом кислотно-основном потенциометрическом титровании ● Études des électrodes-membrane polymère + plastifiant (VI). Utilisation de la membrane de PCV + tricrésylophosphate dans le titrage potentiométrique acido-basique automate . . . . . 83
- E. BABEȘ, G. NIAC, The Electrical Conductivity of Chromia-Alumina Catalysts (I). Chemisorption and Surface Oxido-Reduction in Hydrogen and Oxygen ● Conductibilitatea electrică a catalizatorilor alumino-cromici (I). Chemosorbția și oxido-reducerea superficială ● Электропроводность алюмо-хромовых катализаторов (I). Хемосорбция и поверхностная оксидоредукция . . . . . 89
- I. GANEA, R. ȚĂRANU, Amine aromatice N-m-nitrobenzilate ● N-м-нитробензилированные ароматические амины ● Amines aromatiques N-m-nitrobenzylées . . . . . 97
- N. ALMÁSI, ȘT. FARKAȘ, E. CÎMPIANU, Kinetiks, Thermodynamics and Mechanism of the Reaction between  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  and the p-Substituted Triphenyl-Derivatives of the Elements of the Fifth Principal Group ● Cinetica, termodinamica și mecanismul reacției dintre  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  și trifenil-derivații p-substituiți ai elementelor din grupa V-a principală ● Кинетика, термодинамика и механизм реакции между  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и p-замещёнными трифенил-производными элементов V-ой главной группы . . . . . 101
- V. FĂRCĂȘAN, FL. PAIU, Derivatives of Furan (X). 5-(2-Benzothiazolyl)-2-formyl-furan ● Derivați ai furanului (X). 5-(2-Benzotiazolil)-2-formil-furanul ● Производные фурана (X). 5-(2-Бензотиазолил)-2-формил-фуран . . . . . 111

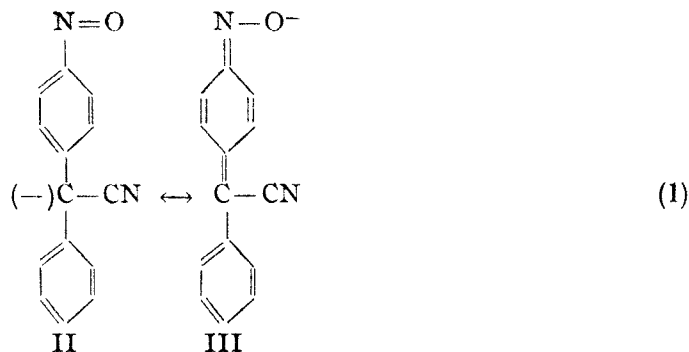
- M. IONESCU, I. HOPĂRTEAN, Despre acridone (XXXIX). Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu eteri fenolici ● О акридонах (XXXIX). Конденсация 2,4-динитро-бензальдеида фенольными эфирами ● Sur les acridones (XXXIX). Condensation de la 2,4-dinitrobenzaldéhyde par les éthers phénoliques . . . . . 117
- C. LITEANU, I. HAIDUC, Despre influența pretratamentului electrodului indicator asupra parametrilor titrării potențiometrice (III). Electroful de Pd-luciu în titrarea  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$  ● О влиянии предварительной обработки индикаторного электрода на параметры потенциометрического титрования (III). Электрод Pd-блеск при титровании  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$  ● About the Influence of Indicating Electrode Treatment upon the Parameters of the Potentiometric Titration (III). The Bright-palladium Electrode in  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Fe}^{2+}$  Titration 121
- M. GIURGIU, Cinetica și mecanismul reducerii ionului de permanganat în soluție apoasă ● Кинетика и механизм восстановления иона перманганата в водном растворе ● Cinétique et mécanisme de la réduction de l'ion de permanganate en solution aqueuse . . . . . 127
- I. AL. CRIȘAN, E. POPA, C. ROȚARU, M. LUNGU, N. DULĂMIȚĂ, Determinarea cinetică a acetatului de sodiu ● Кинетическое определение ацетата натрия ● Détermination cinétique de l'acétate de sodium . . . . . 139
- I. AL. CRIȘAN, Exprimarea matematică a fenomenelor chimice ● Математическое выражение химических явлений ● Mathematical Expression of the Chemical Phenomena . . . . . 143
- GH. MARCU, F. TOLEA, I. DUCA, Determinarea directă a uraniului în prezență de n-tributilfosfat prin metoda retrodifuziei radiațiilor  $\beta$  ● Прямое определение урана в присутствии n-трибутилфосфата методом отражения  $\beta$ -лучей ● Direct Determination of Uranium in the Presence of n-Tributylphosphate through the Method of Backscattered  $\beta$ -Radiation 149



ACID-BASE EQUILIBRIUM OF  
THE PHENYLCYANOMETHYLENE-P-QUINONE-OXIME

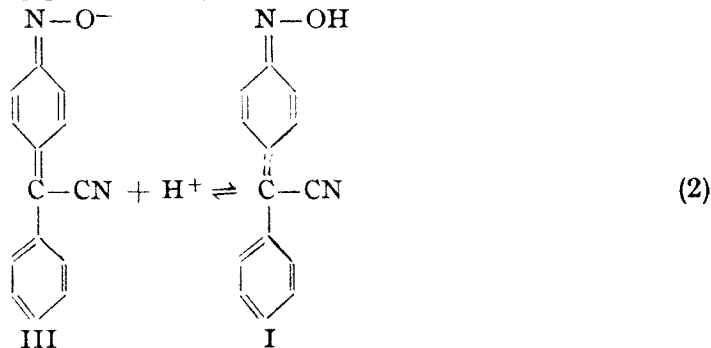
IOAN ZSAKÓ, CECILIA ANGHEL and REBECA COHN

The condensation of the benzylcyanide with nitrobenzene leads to the formation of the phenylcyanomethylene-p-quinone oxime (*I*), as shown by Davis, Pizzini and Benigni [1]. Accordingly to the presumed mechanism [1], first the nitroso tautomeric form of *I* appears, i.e. in alkaline solutions the existence of the following tautomeric equilibrium can be presumed:



In the case of the final product *I*, obtained by the addition of a proton to the above anion, IR and NMR studies of the mentioned authors [1] could check up only the presence of the conjugated acid, corresponding to the quinone oxime form *III*.

The product *I* is precipitated from alkaline solutions by acetic acid. Thus, the existence of the following protolytic equilibrium can be presumed:



In the present paper an attempt has been made to study the equilibria (1) and (2) on spectrophotometrical way.

In order to make a quantitative study of the acid-base equilibrium (2) and to check up the existence or inexistence of the tautomeric equilibrium (1), the absorption spectrum of *I* has been recorded in UV and visible regions, in solutions

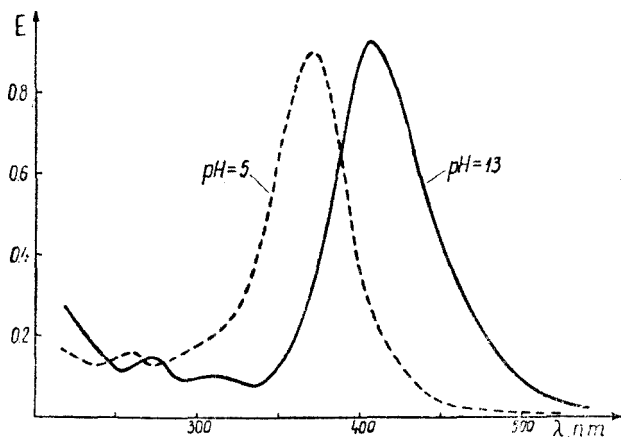


Fig. 1. Absorption spectrum of *I*.

of different pH values, covering the range from 0 to 14. These spectra showed the existence of two forms, one for  $\text{pH} < 7$ , the other for  $\text{pH} > 11$ . In these conditions the spectrum was not influenced at all by the concentration of perchloric acid, or of sodium hydroxyde, respectively. The corresponding absorption spectra are given in Fig. 1. As seen, the shape of the curves is the same in both cases, only the maxima are shifted in acid solutions towards the shorter wave lengths. Since recording was performed only beginning from

220 nm, one can presume the maximum at 271 nm in alkaline solutions to be shifted so much by acidifying as it cannot appear in the studied region.

The wave lengths and the molar absorption coefficients for the absorption maxima observed, are reported in Tab. 1.

In the pH range from 7 to 11 the absorption spectra show the existence of an equilibrium between the two forms. Since *I* is readily soluble in alkaline solutions and it is precipitated by acetic acid, it is obvious, that the above mentioned two forms correspond to a protolytic equilibrium. Since the acidifying of the alkaline solution does not lead to a visible change in colour and the absorption spectra are of the same shape, there is no evidence for any tautomeric equilibrium and presumably the studied compound has a quinone oxime structure in both solid state and in aqueous solution.

Table 1

Absorption maxima of *I* in acid and in alkaline solutions and the corresponding molar extinction coefficients

pH = 5		pH = 13	
$\lambda$ , nm	$\beta \times 10^{-4}$	$\lambda$ , nm	$\beta \times 10^{-4}$
260	0.586	271	0.555
372	3.61	312	0.353
		405	3.97

In order to obtain quantitative data concerning the protolytic equilibrium (2), Beer's law has been verified at 372 and 405 nm, corresponding to the large maximum of the absorption curve in acid and in alkaline solutions, respectively. Our measurements showed the validity of Beer's law, as seen from Fig. 2.

The validity of Beer's law allows us to determine the acidity constant of *I*, i.e. the equilibrium constant of reaction (2), by presuming the additivity of the extinctions. The extinctions of the solutions at different pH values in the vicinity



of pH = 9 have been measured at 372 and 405 nm. By presuming the additivity of extinctions, the overall extinction of the solution  $E_\lambda$  at the wave length  $\lambda$  can be given with the aid of the following relation:

$$E_\lambda = E_{\lambda,13} \alpha + E_{\lambda,5} (1 - \alpha) \quad (3)$$

where  $\alpha$  stands for the degree of dissociation,  $E_{\lambda,13}$  and  $E_{\lambda,5}$  for the extinction of a solution of the same analytical concentration at pH = 13 and pH = 5, respectively, measured at the wave length  $\lambda$ .

By using the relation (3), the acidity constant of  $I$  can be given in the following way:

$$K = \frac{\alpha c [H^+]}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha [H^+]}{1 - \alpha} = \frac{E_\lambda - E_{\lambda,5}}{E_{\lambda,13} - E_\lambda} [H^+] \quad (4)$$

By measuring  $E_\lambda$  in buffer solutions with known pH values, relation (4) enables us to derive  $K$  values. Some of the results are presented in Tab. 2.

One can observe the satisfactory constancy of the  $K$  values obtained, at both wave length. Thus, the two absorption spectra given in Fig. 1 can be considered indeed to correspond to the protonated form  $I$  and to the anion  $III$ , respectively. Thus, in the pH range from 9 to 11, the protolytic equilibrium (2) really takes place, and it can be characterized at 20°C and ionic strength of  $J = 0.1$  M by the following acidity constant:

$$K = (1.31 \pm 0.07) \times 10^{-9}$$

Error has been calculated on the usual statistical way, on the basis of the standard deviation, obtained by means of the least square method and by using the tabulated  $t_{0.95}$  value [2].

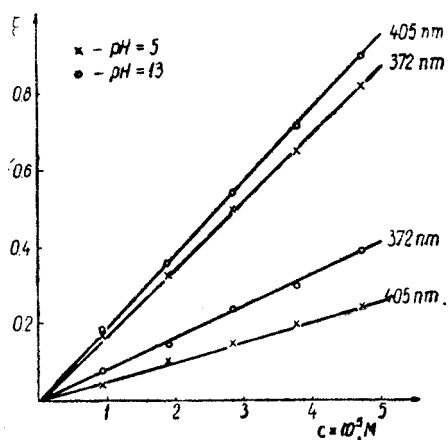


Fig. 2. Verification of Beer's law.

Table 2

Determination of the acidity constant of  $I$  at 20°C and ionic strength  $J = 0.1$  M

pH	$\lambda = 372$ nm, $E_{\lambda,5} = 0.82$ , $E_{\lambda,13} = 0.39$			$\lambda = 405$ nm, $E_{\lambda,5} = 0.246$ , $E_{\lambda,13} = 0.90$		
	$E_\lambda$	$\alpha$	$K \times 10^9$	$E_\lambda$	$\alpha$	$K \times 10^9$
8.8	0.62	0.465	1.377	0.55	0.464	1.372
9.0	0.57	0.581	1.387	0.625	0.579	1.375
9.2	0.53	0.674	1.305	0.67	0.663	1.241
9.4	0.50	0.744	1.168	0.74	0.755	1.226
	mean value		1.309	mean value		1.303

### Experimental Part

Synthesis of the studied compound has been carried out accordingly to literature data [1]. A standard solution of  $5 \times 10^{-3}$  M of the studied compound has been prepared in ethanol-water mixture 1:1 and diluted as it was necessary, with water or aqueous solutions.

Absorption spectrum of the acid and alkaline solutions has been recorded by means of a Beckmann recording spectrophotometer in the UV and visible region, from 220 to 800 nm.

Verifying Beer's law and equilibrium measurements have been carried out by means of a VSU-1 spectrophotometer.

Buffer solutions of an overall concentration of 0,1 N have been prepared from KCl containing standard boric acid and standard NaOH solutions.

All measurements have been performed at  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

(Received August 12, 1970)

### REFERENCES

1. R. B. Davis, L. C. Pizzini and J. D. Benigni, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2913 (1960).
2. K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, p. 163. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.

### ECHILIBRUL ACID-BAZĂ AL FENILCIANOMETILEN-P-CHINONOXIMEI

(Rezumat)

Înregistrând spectrul de absorbție în UV și în vizibil a soluțiilor de fenilcianometilen-p-chinonoximă la diferite pH-uri, se stabilesc maximele de absorbție și coeficienții molari de extincție corespunzători pentru forma acidă și cea bazică. Se observă o deplasare a maximelor în mediu acid spre lungimile de undă mai mici, fără schimbarea caracterului spectrului. Se presupune că forma predominantă este cea chinonoximică și în soluții. Se determină spectrofotometric constanta de aciditate a substanței studiate la  $20^\circ\text{C}$  și la forța ionică  $J = 0,1$  M. Se obține valoarea de  $(1,31 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$ .

### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ ФЕНИЛЦИАНОМЕТИЛЕН-П-ХИНОНОКСИМА

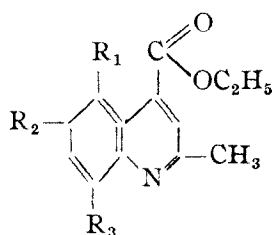
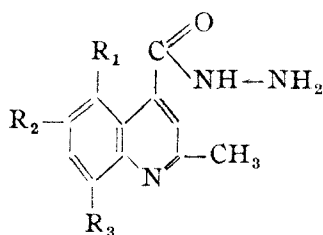
(Резюме)

Зарегистрируя спектр поглощения в УФ и в видимой областях растворов фенилцианометилена-п-хиноноксима при различных pH, устанавливаются максимумы поглощения и соответствующие молярные коэффициенты экстинкции для кислой и основной формы. Отмечается смещение максимумов в кислой среде к меньшим длинам волны, без изменения характера спектра. Предполагается, что преобладающей формой является форма хиноноксимная и в растворах. Определяется спектрофотометрически константа кислотности изученного вещества при  $20^\circ\text{C}$  и при ионной силе  $J = 0,1$  M. Получается значение  $(1,31 \pm 0,07) 10^{-9}$ .

## ON SOME QUINOLINIC HYDRAZIDES

CECILIA ANGHEL and ALEXANDRU SILBERG

In the present paper some new hydrazides are described, namely 2-methyl-8-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid hydrazide (I), 2-methyl-5-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid hydrazide (II) and 2-methyl-6-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid hydrazide (III).



I:  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = OH$

IV:  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = OH$

II:  $R_2 = R_3 = H$ ;  $R_1 = OH$

V:  $R_2 = R_3 = H$ ;  $R_1 = OH$

III:  $R_1 = R_3 = H$ ;  $R_2 = OH$

VI:  $R_1 = R_3 = H$ ;  $R_2 = OH$

These compounds were obtained from the following acids: 2-methyl-(5. resp. 8) hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid synthesised by us in a earlier work [1] and 2-methyl-6-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid synthesised by J. Halberkann [2] and E. Dane [3]. These acids are converted in their chlorides, then in esters. These esters are used for the preparation of the above mentioned hydrazides.

Some data concerning the new esters and hydrazides are listed in table 1.

Presuming the hydrazides I, II and III to have antimicrobial activity, their activity, "in vitro", was tested on several microorganisms. This testing was carried out by Dr. Berkoff<sup>1</sup> from Smith-Kline-French Laboratories, Philadelphia.

From the three compounds (I, II and III), III gives a wide spectrum of activity "in vitro" (see table 2) especially upon *Candida Albicans*. The same hydrazide also shows some activity in vitro upon *M. gallisepticum* (see table 2a). Tested in vivo, by using mice infected with *Candida Albicans*, the substance III does not show any activity (see table 3).

<sup>1</sup> We wish to express grateful acknowledgement to Dr. C. E. Berkoff for testing the bacteriostatic activity of the compounds prepared by us.

Table 1

New compounds						
Compound	Brutto formula	Molecular weight	Melting point (uncorrected)	Yield %	N % calculated	N% found
IV	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	231.16	75 – 77°	16.22	6.06	6.66
V	"	"	196 – 198°	80.11	"	6.68
VI	"	"	189 – 191°	31.58	"	6.53
I	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	217.0	259 – 262°	67.60	19.35	20.50
II	"	"	269 – 271°	78.12	"	19.40
III	"	"	260 – 263°	44.64	"	18.50

Table 2

The activity "in vitro" of compounds  
I, II and III

Compound Number	ug/ml			
	I	II	III	
1	S. Faecalis	—	—	—
2	S. Aureus (R)	—	—	—
3	S. Aureus (S)	—	—	—
4	K. Pneumonia	—	—	—
5	Ps. Aeruginosa	—	—	—
6	E. Coli	—	—	—
7	S. Typhimurium	—	—	—
8	T. Menta	—	—	—
9	Myco Smegmat.	—	—	3.12
10	C. Albicans	—	—	3.12
11	B. Subtilis	—	200	3.12
12	Tricho. Foetus	—	—	10
13	Fus. Oxysporum	—	—	200
14	P. Citrium	—	—	200
15	A. Niger	—	—	200
16	C. Noeformans	—	—	200
17	H. Capsulatum	—	—	200
18	B. Dermatidis	—	—	200
19	Xanthomonas V.	—	—	—
20	S. Pyogenes	—	200	—
21	Sarc. Lutea	—	—	—

Note: Test levels for bacteria and fungi were: 200, 50, 12.5 – 3,12 ug/ml.

Test levels for T. foetus were: 10 and 50 ug/ml.  
(Indicates NO activity at highest level tested).

Table 2a

Test Identification Mic AGAR Dilution  
Antimycoplasma PPLO Test

Com- pound number		Activity	Mic	Highest inact conc.
III	M. gallisepticum S19 S-6	yes	1.25	313
III	M. Salivarium	no		

Table 3

The activity of compound III

Compound number	Infection	In vitro activity	In vivo testing				
			Animal	Dose level	Route	Days	Activity
III	Candida albicans	3.12	—	—	—	—	—
III	Candida albicans	—	mouse	250 mg/kg	s.c	one	inactive

**Experimental.** All the three esters (IV, V, VI) and hydrazides (I, II, III), were prepared in the same way. Since in the present paper the main attention is paid to compound III, the synthesis of this one will be described.

*2-Methyl-6-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid ethyl ester (VI)*

3.4 g 2-methyl-6-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid [2, 3] are suspended in 20 ml anhydrous benzene. 10.7 ml thionyl chloride are added stepwise under cooling with ice. The mixture is allowed at room temperature for 3–4 hours and then heated on the steam-bath for 90 minutes (a tube with  $\text{CaCl}_2$  is applied). The excess of thionylchloride and benzene are removed by distillation under diminished pressure on the steam-bath. The residue (crude acyl chloride) 3.1 g is extracted with hot absolute ethanol, until the solution obtained will be colourless. After filtration the ethanolic solution is distilled in vacuo, to remove the solvent, the residue is suspended in water, neutralized with 20%  $\text{NaHCO}_3$  and extracted with ether. The ether layer is dried on anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and then the ether removed by distillation. 1.2 g crude VI is obtained so after two recrystallizations from ethanol. The pure substance melts at 189–191°C.

*2-Methyl-6-hydroxy-quinoline-4-carboxylic acid hydrazide (III)*

1.2 g VI is suspended in 5 ml absolute ethanol and 1 ml of hydrazine hydrate is added under cooling. The mixture is boiled on the steam-bath for about 60 minutes; then charcoal added and hot filtered. After cooling, precipitate, 0.4 g III, m.p. 260–263°C. (The capillary tube containing the substance is put in the sulfuric acid-bath at 255°C).

Other experimental data concerning the substances I... VI are given in table 1.

(Received October 7, 1970)

REFERENCES

1. A. I. Silber g and C. Anghel, Rev. Roumaine Chimie, 1966 (volum omagial R. Ripan), 519–521.
2. J. Halberkann, Ber. dtsch. chem. Ges., 54, 3094 (1921).
3. E. Dane, O. Balke, H. Mammel and F. Müller, Liebigs Ann. Chem., 607, 92 (1957).

HIDRAZIDE DIN CLASA CHINOLINEI

(Rezumat)

Lucrarea de față se referă la sinteza unor esteri (IV, V, VI) și hidrazi (I, II, III) din clasa chinolinei (tabelul 1) necunoscute în literatură și se indică unele testări referitoare la activitatea antimicrobiană a acestora, cu deosebire a produsului III atât „in vitro” cit și „in vivo” (tabelul 2, tabelul 2a și tabelul 3).

Aceste testări s-au executat în colaborare cu Smith-Kline French Laboratories din Philadelphia, prin reprezentantul său Dr. C. E. Berkoff.

## ГИДРАЗИДЫ ИЗ КЛАССА ХИНОЛИНА

(Резюме)

Авторы занимаются синтезом некоторых сложных эфиров (IV, V, VI) и гидразидов (I, II, III) из класса хинолина (табл. 1), неизвестных в литературе, и указывают на некоторые тесты, свидетельствующие об их антимикробной активности, в особенности соединения III, как *in vitro*, так и *in vivo* (таблицы, 2, 2а и 3).

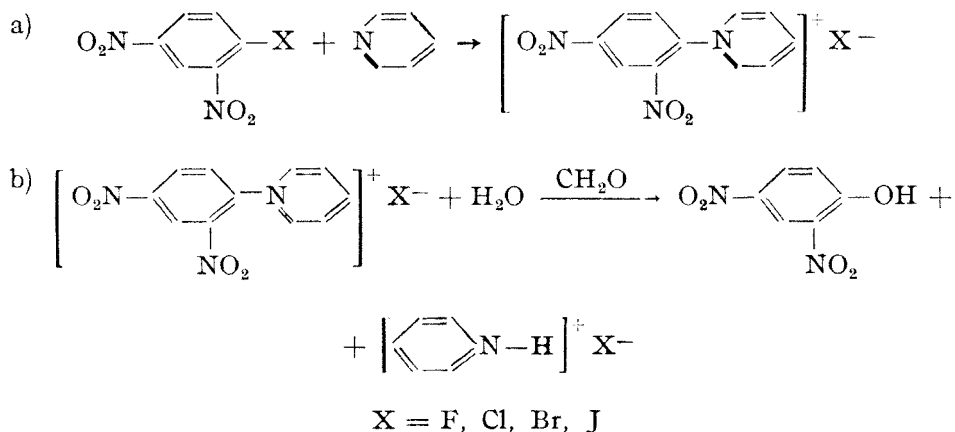
Эти тесты были произведены в сотрудничестве с Smith-Kline French Laboratories из Филадельфии через их представителя Dr. С. Е. Berkoff.

# THE 2,4-DINITROPHENOL PREPARATION FROM 2,4-DINITROHALOGEN-BENZENE (II)\*

MARIA VĂGĂONESCU and MARIA IONESCU

The quaternary pyridinium salts of nitrohalogenbenzenes are able to give splitting reactions [2-6], the yielded products depending upon the medium and work conditions. By the 2,4 dinitro-phenylpyridiniumchloride hydrolysis, under the action of formaldehyde, the 2,4-dinitrophenol was obtained [1]. This reaction indicates a first order kinetik, having  $k = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and  $\tau = 27 \text{ min}$ . [7].

We decided to follow the influence of the halogen nature upon the stability of the pyridinium derivatives, working comparatively with 2,4-dinitro-fluoro-, chloro-, bromo- and iodo-benzene, obtaining, in all the cases, the 2,4-dinitrophenol. The formation of the phenol occurs by means of the 2,4-dinitrophenylpyridinium salt, according to the reactions:

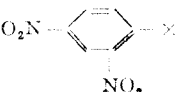

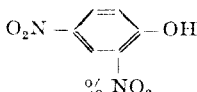


As follows from the experimental data (table 1) the following order of reactivity for the halogens is to be found:  $\text{Cl} > \text{F} \sim \text{Br} > \text{J}$ , according to the formed phenol, with a maximum yield (93.64%) for the chloroderivative, while the iodo-derivative gives the lowest yield (63.45%).

\* Note I see [1].

Table 1

## Preparation of 2,4-dinitrophenol from 2,4-dinitro-1-halogenbenzene

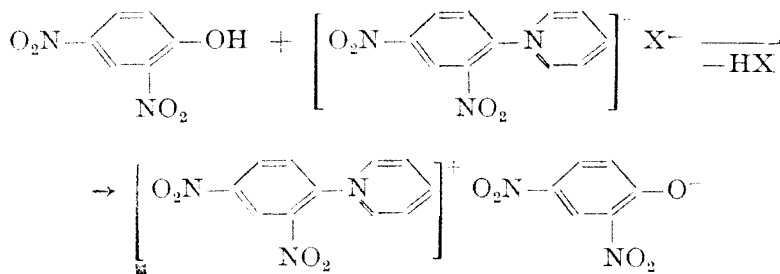
Nr.	a) 	 g	b) $\text{CH}_2\text{O}$ g	c) $\text{Y}$ yield  %
1	X = F	0.981	0.354	79.7
2	X = Cl	„	„	93.6
3	X = Br	„	„	81.9
4	X = J	„	„	63.5

a) 0.2–0.5 g of 2,4 dinitrohalogenbenzene have been used in all the determinations.

b) Solutions of 34% formaldehyde  $d = 1.043$  have been used.

c) The yields represent the average of 10 determinations.

The same order of reactivity is also found in the case when the reaction is started from the 2,4-dinitrophenylpyridinium halogenides prepared beforehand, but with a lower yield (table 2). The reason of that fact is that, as the 2,4-dinitrophenol is formed, it is engaged in the reaction with the pyridiniumhalogenide, giving N 2,4 -dinitrophenylpyridinium 2,4-dinitrophenolat:



We can also notice from table 2 an increase of the phenol yield with the increase of the pyridine quantity. The nucleophilic substitution of the halogen is in indirect rate with the molecular refraction, which increases in the following order  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$  (table 3).

The halogens order of mobility coincides with the anion stability, which decreases in the direction:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ .

The halogens mobility coincides with the solubility of the 2,4-dinitrophenylpyridinium-halogenides, formed in the first stage of the reaction; for the same cation this solubility depends on the anion, in the following order:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ .

The increase of the phenol yield with the amounts of pyridine, can be explained by the fact that pyridine is a solvent for the quaternary pyridinium salts.

We have noticed that the nucleophilic displacement of activated halogens, except fluorine, from aromatic derivatives, by pyridine, belongs to those known so far about the other nucleophilic agents [8–15] namely, it presents an inversion



Table 2

## Preparation of 2,4-dinitrophenol from 2,4-dinitrophenyl-pyridinium halogenides

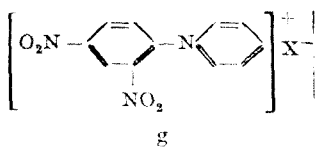

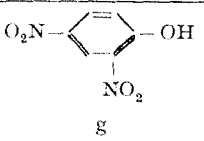
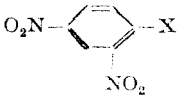
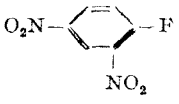
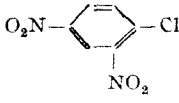
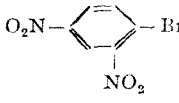
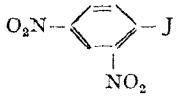
Nr.	 g	 g	CH <sub>2</sub> O g	yield	
				 g	%
	<i>x = Cl</i>				
1	0.500	0.0495	0.354	0.2402	67.04
2	"	0.4905	"	0.2682	82.10
3	"	0.4905	"	0.2645	80.94
	<i>x = Br</i>				
1	0.3381	0.0495	0.354	0.0899	47.15
2	0.3694	0.4905	"	0.1377	65.70
3	0.4243	0.4905	"	0.1670	69.72
	<i>x = J</i>				
1	0.4733	0.981	0.354	0.0991	37.80
2	0.4976	1.962	"	0.1299	46.20
3	0.4550	1.962	"	0.1050	47.06

Table 3

## 2,4-dinitrohalogenbenzene constants

	Mol. weight M <sub>g</sub>	m.p. C°	a) Mol. refraction M <sub>r</sub>	b) Bond energy E kcal/mole
	186.10	46	43.296	1110
	202.55	53	48.366	1077
	247.01	74	51.246	1064
	294.00	87	56.466	1056

a) The molecular refraction  $M_r$ , has been calculated from Vogel's table data (1952) which contains the bond refractions for the D sodium line.

b) The bond energy has been calculated from the bond energies for the covalent bondings which appear in molecules.

of the halogens reactivity compared to the alkylic halogene-derivatives in the  $SN_2$  reactions, in which the order is:  $J > Br > Cl > F$ .

**Conclusions.** — An advantageous method for the preparation of 2,4-dinitrophenol from 2,4-dinitrohalogenbenzene, pyridine and formaldehyde is given.

— 2,4-dinitrophenol is obtained in identical conditions from 2,4 dinitrofluoro-, chloro-, bromo- and iodo-benzene, the chloroderivative giving a practical quantitative yield.

— The following halogens reactivity order is noticed:  $Cl < F \sim Br < J$ .

**Experimental.** 2,4-Dinitrophenol was obtained on heating the 2,4-dinitrohalogenbenzenes, pyridine and formaldehyde on the water-bath, for 4 hours. The reaction product is poured into ice and by acidulation with HCl, the 2,4-dinitrophenol with m.p. =  $112 - 113^\circ$  is separated. The yield is calculated for the raw product. The data are in the tables below.

*Preparation of 2,4-dinitrophenylpyridinium 2,4-dinitrophenolat.* 0.5 g 2,4-dinitrophenylpyridinium-chloride is heated on the water-bath with 1 ml pyridine and 5 ml formaldehyde 34% for 30 minutes. By pouring the reaction product into ice, 0.1436 g of N 2,4-dinitrophenylpyridinium 2,4-dinitrophenolat is obtained, which recrystallises from ethyl alcohol. The product was identified by the melting point determination, m.p. =  $134^\circ$  (lit.  $142 - 143^\circ$ ) and by elementary microanalysis.

$C_{17}H_{11}O_6N_6$  (429.3) Calcd. C 47.53, H 2.57, N 16.31

Found C 47.37, H. 2.78, N 16.38

(Received August 1, 1970)

#### BIBLIOGRAPHY

1. M. Ionescu and M. Văgaonescu, Studii și Cercet. Chim., (Cluj), **2**, 349 (1960).
2. Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem., **330**, 361 (1903).
3. Th. Zincke, G. Heuser and W. Möller, Liebigs Ann. Chem., **333**, 296 (1904).
4. Th. Zincke and W. Würker, Liebigs Ann. Chem., **338**, 107 (1905); **341**, 371 (1905).
5. F. Kröhnke and H. Leister, Ber. dtsch. chem. Ges., **91**, 1484, 1487, 1497 (1958).
6. F. Kröhnke, Angew. Chem., **75**, 317 (1963); **75**, 181 (1963).
7. M. Văgaonescu, G. Niac and M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **10**, 6 (1965).
8. Lobry de Bruyn, Lulofs, Rec. Trav. Chim., **18**, 311 (1899).
9. H. Franzen and E. Bockhacker, Ber. dtsch. chem. Ges., **53**, 1174 (1920).
10. A. H. Rheinlander, J. Chem. Soc., **123**, 3099 (1923).
11. B. Tronov, Journ. Russ. phys. chem. Ges., **58** 1278-301 (1926); Chem. Zentr., **1927**, II, 1145.
12. J. F. Bunnett and R. E. Zahler, Chem. Rev., **49**, 223, 273 (1951).
13. R. Gompfer, Angew. Chem., **76**, 416 (1964).
14. J. F. Bunnett, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5969 (1957).
15. W. König, Angew. Chem., **66**, 149 (1954).

#### OBȚINEREA 2,4-DINITROFENOLULUI DE LA 2,4-DINITROHALOGEN-BENZENI (II)

(Rezumat)

Se descrie o metodă avantajoasă pentru obținerea 2,4-dinitrofenolului, de la 2,4-dinitrohalogenbenzeni, piridină și formaldehidă. În condiții identice de lucru se obține 2,4-dinitrofenolul de la 2,4-dinitro F-, Cl-, Br- și J-benzen, randamentul maxim fiind dat de clorderivat. Se constată următoarea ordine a reactivității halogenilor:  $Cl > F \sim Br > J$ .

#### ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА ИЗ 2,4-ДИНИТРОГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ (II)

(Резюме)

Описывается выгодный метод получения 2,4-динитрофенола из 2,4-динитрогалогенбензолов, пиридина и формальдегида. В одинаковых условиях работы получается 2,4-динитрофенол из 2,4-динитро F-, Cl-, Br-, и J-бензола, причём максимальный выход даётся хлорпроизводным. Установлен следующий порядок реактивности галогенов:  $Cl > F \sim Br > J$ .

# DETERMINAREA ASCORBIOMETRICĂ A AURULUI, ARGINTULUI ȘI BIOXIDULUI DE PLUMB

Acad. RALUCA RIPAN și GRIGORE TĂUTU

Proprietățile puternic reducătoare ale acidului ascorbic au dus la o largă utilizare a acestui reactiv în chimia analitică, cu ajutorul lui putându-se doza un număr mare de substanțe oxidante.

Studiul întreprins de autori a dus la elaborarea unor metode ascorbiometrice de determinare a aurului, argintului și bioxidului de plumb, prin adăugare de exces de acid ascorbic la soluția sărurilor de analizat, care apoi a fost titrat bromatometric în prezența 2-6 diclorfenol-indofenolului drept indicator redox [1].

Acidul ascorbic a fost utilizat pentru determinarea aurului și argintului cu indicarea potențiomtrică a punctului de echivalență [2], [3]. De asemenea pentru determinarea gravimetrică a argintului [4] și pentru titrarea indirectă a aurului, excesul de acid ascorbic fiind determinat iodometric [5]. Reacția acidului ascorbic cu  $Pb^{4+}$  a fost utilizată pentru titrarea potențiomtrică a acidului ascorbic [6, 7].

Metodele propuse de dozare a aurului, argintului și bioxidului de plumb au avantajul că sînt precise, condițiile de lucru sînt ușor de realizat și stabilitatea soluțiilor folosite este mare.

## Mersul analizelor. Reactivii utilizați:

- soluție de acid ascorbic 0,1 n și 0,01 n, 0,02 n, cu titrul stabilit prin cîntărire și volumetric cu bromat de potasiu [1];
- soluție de bromat de potasiu cu bromură de potasiu, 0,1 n, 0,01 n, 0,02 n cu titrul stabilit prin cîntărire;
- soluție apoasă 0,1%, 0,05% de 2-6 diclorfenol-indofenol sau amestecul 1 : 500 a acestui indicator cu clorură de sodiu solidă;
- azotat de argint 0,1 n, 0,01 n cu titrul stabilit gravimetric [4];
- acid clorhidric 6 N (1 : 1) volume;
- amestec de acid azotic conc. d = 1,42 și acid clorhidric conc. pa. = 1,19 în proporție de 1 : 3;
- aur pur;
- bioxid de plumb pulbere;
- acid acetic glacial.

**Determinarea aurului.** Proba ce conține 10-50 mg aur se dezagregă cu apă regală și se duce la sec de 3-4 ori pe baia de apă cu 20 ml acid clorhidric pentru îndepărtarea vaporilor n. troși. Apoi se acidulează soluția cu acid clorhidric astfel ca concentrația în acid clorhidric să fie 1-2 N. Se adaugă apoi soluția 0,02 N de acid ascorbic în exces și se lasă să stea 5 minute pentru reducerea completă a  $Au^{3+}$  la aur elementar. Se acidulează din nou cu acid clorhidric astfel ca concentrația finală a acidului clorhidric să fie 2-3 N. Se adaugă 2-3 picături de 2-6 diclorfenol-indofenol și se titrează cu soluție 0,02 N bromat de potasiu pînă la virajul indicatorului de la incolor la roșu violet persistent.

Tabel 1

Nr crt.	Aur luat g	Aur găsit		Eroarea față de medie X	Rezultatele calculului statistic
		g	%		
1	0,01869	0,01873	100,21	+0,20	$\bar{X} = 100,01\%$ $s_x = 0,063$ $s^2 = 0,042$ $\alpha = 0,95 \quad k = 9$ $t_x = 2,26$  $A = 100,01 \pm 0,14$
2	0,01869	0,01873	100,21	+0,20	
3	0,01869	0,01867	99,90	-0,11	
4	0,01869	0,01873	100,21	+0,20	
5	0,01869	0,01867	99,90	-0,11	
6	0,01869	0,01867	99,90	-0,11	
7	0,01869	0,01873	100,21	+0,20	
8	0,03738	0,03730	99,80	-0,21	
9	0,03738	0,03725	99,65	-0,36	
10	0,03738	0,03742	100,11	+0,10	

Tabel 2

Nr. crt.	Argint luat g	Argint găsit		Eroarea față de medie X	Rezultatele calculului statistic
		g	%		
1	0,1078	0,1080	100,19	+0,10	$\bar{X} = 100,09$ $s_x = 0,104$ $s^2 = 0,093$ $\alpha = 0,95 \quad k = 8$ $t_x = 2,30$ $A = 100,09 \pm 0,24$
2	0,1078	0,1081	100,28	+0,19	
3	0,1078	0,1083	100,47	+0,38	
4	0,1078	0,1082	100,39	+0,30	
5	0,2156	0,2155	99,95	-0,14	
6	0,2156	0,2154	99,90	-0,19	
7	0,0539	0,0539	100,00	0,0	
8	0,0539	0,0536	99,45	-0,64	
9	0,0539	0,0540	100,18	+0,09	

Tabel 3

Nr. crt.	Bioxid de plumb luat g	Bioxid de plumb găsit		Eroarea față de medie X	Rezultatele calculului statistic
		g	%		
1	0,0344	0,0345	100,29	+0,48	$\bar{X} = 99,81$ $s_x = 0,164$ $s^2 = 0,21$ $\alpha = 0,95 \quad k = 7$ $t_x = 2,37$ $A = 99,81 \pm 0,39$
2	0,0412	0,0412	100,00	0,0	
3	0,0508	0,0505	99,41	-0,40	
4	0,0573	0,0576	100,52	+0,71	
5	0,0635	0,0633	99,70	-0,11	
6	0,0665	0,0665	100,00	0,0	
7	0,0710	0,0705	99,30	-0,50	
8	0,0892	0,0885	99,22	-0,59	

ca concentrația în acid clorhidric să fie 2–3 n. Se lasă să stea 3–5 minute după care se adaugă 2–3 picături de indicator 2–5 diclorfenol-indofenol și se titrează cu o soluție 0,1 n bromat de potasiu până la virarea indicatorului de la incolor la roșu violet persistent.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 3.

**Concluzii.** Determinarea aurului, argintului și bioxidului de plumb din soluțiile care conțin  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  și  $\text{Pb}^{4+}$ , la care se adaugă exces de acid ascorbic are

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 1.

Pentru probe ce conțin între 10–50 mg aur nu este necesară filtrarea aurului înainte de titrarea cu bromat. Pentru probele ce conțin peste 50 mg aur se recomandă filtrarea sau o diluare corespunzătoare a soluției de analizat. Prin aceasta se înlătură efectul jenant al aurului care are o culoare roșie și la concentrații mari îngreunează observarea virajului indicatorului de la incolor la roșu violet.

**Determinarea argintului.** La soluțiile slab acide de săruri de argint ce conțin de la 50–200 mg argint se adaugă 20–50 ml soluție 0,1 n acid ascorbic, se lasă să stea 2–3 minute, se adaugă apoi acid clorhidric astfel ca concentrația în acid clorhidric să fie 2–3 n. Se adaugă 2–3 picături indicator 2–6 diclorfenolindofenol și se titrează cu bromat de potasiu 0,1 n până la virajul indicatorului de la incolor la roșu violet persistent. Pentru concentrații mai mici de 50 mg. argint se vor folosi pentru titrare soluții 0,01 n de acid ascorbic și bromat.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 2.

**Determinarea bioxidului de plumb.** La o probă ce conține 10–100 mg bioxid de plumb, se adaugă 25 ml apă și 5 ml acid acetic glacial. Se încălzește ușor până la dizolvarea precipitatului. Se răcește și se adaugă 25 ml. acid ascorbic 0,1 n și acid clorhidric astfel

apoi este titrat cu bromat de potasiu în prezența 2—6 diclorfenol-indofenolului ca indicator redox, se poate face cu o precizie de  $\pm 0,14$  pentru aur,  $\pm 0,24$  pentru argint și  $\pm 0,39$  pentru bioxidul de plumb.

(Intrat în redacție la 15 iulie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Raluca Ripan, Grigore Tăutu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13**, (1), 23 (1968).
2. L. Erdélyi, L. Buzas, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **4**, 195 (1955).
3. L. Erdey, C. Rady, Talanta, **1**, 159 (1958).
4. E. C. Stathis, Anal. Chem., **20**, 271 (1948).
5. E. C. Stathis, H. C. Gathos, Ind. Eng. Chem. Analyt., **18**, 701 (1946).
6. J. Zyk a, Chem. listy, **52**, 926 (1958).
7. L. Erdey, T. Leisel, G. Rady, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **26**, 71 (1961).

#### АСКОРБИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ДВУОКСИ СВИНЦА (Резюме)

К растворам, содержащим  $\text{Au}^{3+}$  и соляную кислоту 1 н,  $\text{Ag}^{+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$  ( $\text{PbO}_2$ , растворенная в уксусной кислоте) добавляется аскорбиновая кислота в избытке. Через 3-5 минут подкисляется соляной кислотой до концентрации 2-3 н и титруется броматом в присутствии 2-6 дихлорфенол-индофенола. Точность метода  $\pm 0,14\%$  для золота,  $\pm 0,24\%$  для серебра,  $\pm 0,39\%$  для двуокиси свинца, для концентраций 10—50 мг золота, 50—200 мг серебра и 10—100 мг двуокиси свинца.

#### DÉTERMINATION ASCORBIOMÉTRIQUE DE L'OR, DE L'ARGENT ET DU BIOXYDE DE PLOMB (Résumé)

Aux solutions contenant  $\text{Au}^{3+}$ , de l'acide chlorhydrique 1 n,  $\text{Ag}^{+}$  et  $\text{Pb}^{4+}$  ( $\text{PbO}_2$  dissout dans de l'acide acétique) on ajoute de l'acide ascorbique en excès. Après 3—5 minutes on acidule avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à concentration de 2—3 n et on titre avec du bromate en présence de 2—6 dichlorphénol-indophénol. Précision de la méthode:  $\pm 0,14\%$  pour l'or,  $\pm 0,24\%$  pour l'argent,  $\pm 0,39\%$  pour le bioxyde de plomb, pour des concentrations comprises entre 10—50 mg d'or, 50—200 mg d'argent et 10—100 mg de bioxyde de plomb.



# ÜBER $\alpha$ -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXX)

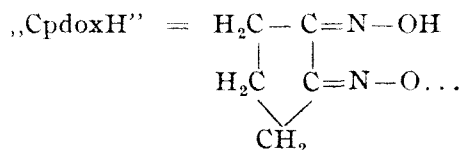
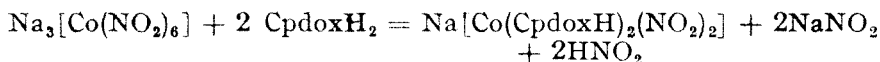
Bis-Cyclopentandiondioximato-dinitro-kobaltiate

CSABA VÁRHELYI, LÁSZLÓ SZOTYORI und IOSIF PÁLFI

In früheren Arbeiten [1–3] wurde die Luftoxydation von Kobalt(II)-salz-lösungen in Gegenwart von alicyclischen Dioximen (1,2-Cyclohexandiondioxim, 1,2-Cyclopentandiondioxim) und von aromatischen Aminen untersucht und eine Reihe von einwertigen Komplexkationen vom Diacido-tetramin-Typus:  $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Amin})_2]^+$  und  $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Amin})_2]^+$  (wo „NioxH“ und „Cpdox.H“ das koordinierte Cyclohexandiondioxim, bzw. Cyclopentandiondioxim, und „Amin“ verschiedene aromatische Amine bedeutet) beschrieben und charakterisiert.

Wir haben nachgewiesen, dass beide Dioxime mit Hexanitrokobaltiat sehr leicht reagieren.

In dieser Arbeit beschreiben wir eine neue monobasische Komplexsäure:  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ , deren Natriumsalz aus Natriumhexanitrokobaltiat und Cyclopentandiondioxim entsteht.



Zur Darstellung des Natriumsalzes erwärmt man das  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  mit 1,2-Cyclopentandiondioxim im Molarverhältnis 1:2, in verdünnter äthanolischer Lösung, wobei 4 Nitrogruppen durch 2 Oximreste ersetzt werden. Die Säure  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  kann man aus der Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure oder mit Amberlit IR-120 Kationaustauscher in R-H Form in Freiheit setzen. Der pH-Wert einer 0,01, molaren Lösung der Säure beträgt annähernd 2,2–2,3. Die Verbindung ist also eine starke Säure gleich der analogen Bis-dimethylglyoximato-dinitro-säure:  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$  [4].

Die Salze mit farblosen Kationen sind bräunlichgelb, die Alkali- und Erdalkalisalze in Wasser leicht löslich.  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  bildet mit heterocyclischen Aminen und Alkaloiden ammoniumsalzähnliche Verbindungen, die im Gegensatz zu den Reineckeaten ( $\text{Amin.H}[\text{C}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ ) in Wasser und Äthanol leicht löslich und deshalb für analytische Zwecke ungeeignet sind.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Metallsalzen, wie  $\text{CsNO}_3$ - $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TlNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und mit Komplexsalzen der Diacidotetramin, Reihe:  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ . Fällungsreaktionen. Die zwei- und dreiwertigen Metallamin-kationen, wie  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Amin})\text{Cl}]^{2+}$  (Amin =  $\text{NH}_3$ , Anilin, Pyridin, Picolin),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  und die  $\text{Me}^{2+}$ -ionen: Cu, Ni, Co, Zn, Mn, und  $\text{UO}_2^{2+}$  geben keine Fällungsreaktionen.

Für das  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$  ist die Bildung binärer Komplexsalzen vom Typus  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{Amin})_2] [\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  sehr charakteristisch.

Es wurden 18 Salze der  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  dargestellt und charakterisiert. Die Herstellung von diesen Verbindungen bestätigt die Formel des neuen Komplexanions.

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

### Experimenteller Teil

*Synthese von 1,2-Cyclopentandiondioxim.* Durch Hydrolyse von 2-Brom-cyclopentanon [5] beim Erhitzen in wässriger Lösung entsteht 2-Hydroxy-cyclopentanon, das mit  $\text{FeCl}_3$  zu 1,2-Cyclopentandion oxidiert wird. Dieses wird mit Hydroxylamin zum Dioxim umgesetzt. [6]. *Na* $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)]$ -Lösung. 4,04 g  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (10 mMol) in 25 ml Wasser, werden mit 2,45 g 1,2-Cyclopentandiondioxim (20 mMol) in 25 ml 70 proz. Äthanol versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Stickoxyd-Entwicklung entsteht eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Filtrieren wird diese für die doppelten Umsetzungen verwendet.

$\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  wird aus der konz. Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger 25 proz. Salzsäure erhalten. Die ausgeschiedenen, gelbbraunen Prismen werden abgesaugt, mit wenig Äther-Äthanol-Mischung (10:1) ausgewaschen, bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Ausb. 25–30% d. Th. Leicht löslich in Wasser und Äthanol.

$\text{H}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  (406,2) ber. Co 14,51, N 20,69  
gef. Co 14,65, N 20,80

$\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ . 3 mMol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  in 25 ml Wasser werden mit 2 g  $\text{CsNO}_3$  in 20 ml Wasser vereinigt. Nach 12 stündigem Stehenlassen wird die ausgefallene, gelbbraune kristalline Masse abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Kleine, gelbbraune Prismen. Ausb. 50% d.Th.

$\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  (538,1) ber. Co 10,95, N 15, 62  
gef. Co 11,10, N 15,50

$\text{Ag}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ . Beim Behandeln von 3 mMol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  in 25 ml Wasser mit 3 g  $\text{AgNO}_3$  in 30 ml Wasser, fällt nach 1–2 Std. eine mikrokristalline, braungelbe Masse aus. Ausb. 45% d.Th.

$\text{Ag}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  (513,1) ber. Co 11,49, N 16,38  
gef. Co 11,60, N 16,29

$\text{Tl}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  3 mMol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  in 25 ml Wasser werden mit 2,1 g (7,5 mMol)  $\text{TlNO}_3$  in 30 ml Wasser versetzt. Nach 3 Stunden wird die ausgefallene, gelbe, mikrokristalline Masse abgesaugt. Ausb. 55% d. Th.

$\text{Tl}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  (609,6) ber. Co 9,66 N 13,79  
gef. Co 9,52, N 13,66

*trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] [\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ . Grosse, olivgrüne, hexagonale Tafeln erhältlich aus 3 mMol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  in 25 ml Wasser und aus 5 mMol *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  in 150 ml Wasser Ausb. 30% d.Th.)

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{Cl}_2] [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$  (655,0) ber.: Co 18,00, N 21,39  
gef.: Co 18,18, N 21,46



*trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>][Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Man löst 5 mmol *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br in 100 ml Wasser und versetzt tropfenweise mit 3 mmol Na[Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in 25 ml Wasser. Gelbgrüne Prismen. Ausb. 60% d. Th.

[Co(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>][Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (744,0) ber. Co 15,84, N 18,83  
gef. Co 15,73, N 18,86

[Co(Pyridin)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>][Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], wird aus 5 mmol [Co(Pyridin)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl[7] in 100 ml Wasser und 3 mmol Na[Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in 25 ml Wasser erhalten. Gelbgrüner, mikrokristalliner Niederschlag. Ausb. 65% d.Th.)

[Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>][Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (851,4) ber.: Co 13,85, N 16,45  
gef.: Co 13,70, N 16,31

[Co(DH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Man erwärmt 5 mmol [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], 10 mmol Dimethylglyoxim in 200 ml 70 proz. Äthanol auf dem Wasserbade. Nach 2–3 Stunden filtriert man die Lösung und vereinigt mit 3 mmol Na[Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in 25 ml Wasser. Gelbe Prismen. Ausb. 40% d.Th.

[Co(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (728,3) ber.: Co 16,19, N 23,06  
gef.: Co 16,26, N 23,17

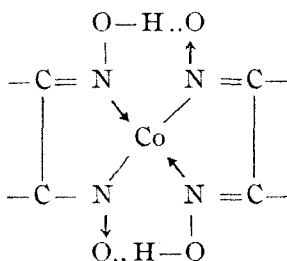
[Co(DH)<sub>2</sub>(Amin)<sub>2</sub>][Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. 1,16 g (10 mmol) Dimethylglyoxim in 50 ml Äthanol werden unter Zugabe von 15 mmol Amin (Anilin, Toluidin, Anisidin, Phenetidin, Naphtylamin, usw) unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt. Dann gibt man 1,25 g (5 mmol) Co(CH<sub>3</sub>-COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 15 ml Wasser hinzu und leitet 3–4 Stunden einen starken Luftstrom durch die Lösung [8]. Nach Filtration wird die gelbbraune, bzw. rotbraune Flüssigkeit mit je 3 mmol Na[Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in 25 ml Wasser behandelt. Die entstandenen kristallinen Niederschläge werden nach 1–2 Stunden abfiltriert und mit verd. Alkohol gewaschen. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Neue Komplexsalze vom Typus [Co(DH)<sub>2</sub>(Amin)<sub>2</sub>][Co(CpdoxH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Nr.	Verbindung	Ausbeute (% d.Th.)	Charakteristik	Mol.- Gew.	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	[Co(DH) <sub>2</sub> (Anilin) <sub>2</sub> ]A	43	Gelbbraune Dendrite	880,6	Co 13,18 N 19,08	13,28 19,25
2	[Co(DH) <sub>2</sub> (m-Toluidin) <sub>2</sub> ]A	58	Dunkelbraune Tafeln	908,6	Co 12,96 N 18,49	12,68 18,70
3	[Co(DH) <sub>2</sub> (p-Toluidin) <sub>2</sub> ]A	40	Grosse, braune Prismen	908,6	Co 12,96 N 18,49	12,64 18,30
4	[Co(DH) <sub>2</sub> (m-Amino-phenol) <sub>2</sub> ]A	30	Unregelmässige, hellbraune Tafeln	912,4	Co 12,92 N 18,41	12,88 18,60
5	[Co(DH) <sub>2</sub> (p-Anisidin) <sub>2</sub> ]A	55	Schöngewachsene braune Prismen	940,5	Co 12,50 N 17,86	12,42 17,70
6	[Co(DH) <sub>2</sub> (p-Phänetidin) <sub>2</sub> ]A	65	Rotbraune Prismen	968,5	Co 12,17	12,05
7	[Co(DH) <sub>2</sub> (p-Äthyl-anilin) <sub>2</sub> ]A	75	Gelbe Nadeln	936,5	Co 12,58 N 17,93	12,50 17,80
8	[Co(DH) <sub>2</sub> (α-Naphtylamin) <sub>2</sub> ]A	85	Hellbraune, kleine Plättchen	980,5	Co 12,24 N 17,13	12,10 17,30
9	[Co(DH) <sub>2</sub> (β-Naphtylamin) <sub>2</sub> ]A	75	Rotbraune Tafeln	980,5	Co 12,24	12,30
10	[Co(DH) <sub>2</sub> (p-Cl-anilin) <sub>2</sub> ]A	50	Rektanguläre, braune Plättchen	949,2	Co 12,42 N 17,70	12,36 17,50

Die Lichtabsorption von  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  wurde in 50 proz. Äthanol gemessen. Die dargestellte Kurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Das Absorptionsspektrum (Abb. 1) zeigt 2 Maxima:  $\lambda_1 = 335 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon_1 = 3,82$ ,  $\lambda_2 = 255 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon_2 = 4,40$  und 2 Inflexionspunkte  $\lambda = 410 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 2,70$  und  $\lambda = 290 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 3,95$ . Die Bande bei 255 nm, steht wahrscheinlich in Beziehung mit der Atomgruppierung:



Diese Bande wurde in den Spektren der Kobalt(III)-dimethylglyoximinkomplexe von Ablov und Filippov [9] bei 250 nm gefunden.

Das Ultrarotspektrum von  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  wurde mit einem Spektrophotometer UR 10 (Carl Zeiss Jena) gemessen. Die Substanz wurde in KBr-Presslingen untersucht.

Die in diesem Spektrum bei  $1545 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande ist der  $\nu \text{C}=\text{N}$  Vleinschwingung des koordinierten Dioximes zuzuordnen.

Diese Bande tritt bei den freien  $\alpha$ -Dioximen bei höheren Werten auf:  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Blinč und Hadži [10] sind die Valenzschwingungen  $\nu \text{N}-\text{O}$  und  $\nu \text{N}-\text{OH}$  des koordinierten Dimethylglyoximes bei 1090 und  $1240 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Diese Frequenzen erscheinen wahrscheinlich bei dem  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  um 1100 und  $1230 \text{ cm}^{-1}$ , und geben einen direkten Beweis für den kovalenten Charakter der Co-N (Oxim)-bindung. Die Valenzschwingungen  $\nu \text{N}-\text{O}$  und die Deformationsschwingungen  $\delta \text{O}-\text{N}-\text{O}$  der Nitrogruppen bei 1418, 1330 und  $824 \text{ cm}^{-1}$  sind wie auch im Falle anderer Kobalt(III)-komplexverbindungen:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ , usw. erkennbar. Die Anwesenheit der zwei Cyclopentandiondioximliganden in der inneren Koordinationssphäre verursacht keine Verschiebung der

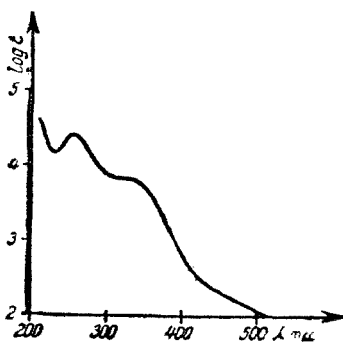


Abb. 1. Absorptionsspektrum des  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ .

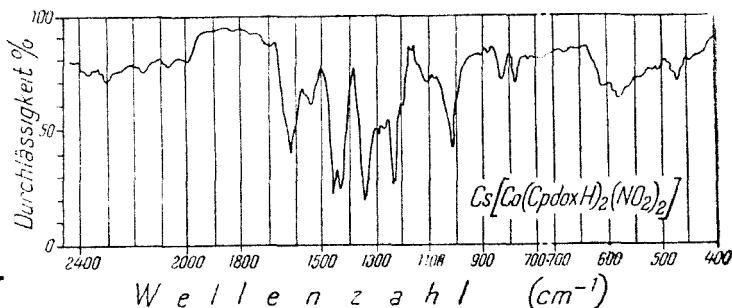


Abb. 2. UR-Spektrum des  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$ .

Schwingungsfrequenzen der Nitrogruppen. Bei  $2360, 2300 \text{ cm}^{-1}$  bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  treten schwache Banden auf, welche nach Angaben für die analogen Dimethylglyoximin Co(III)-komplexen [11, 12], der intramolekularen Wasserstoff-Bindung des  $\text{Co}(\text{CpdoxH})_2$ -Radikals zuzuordnen ist. ( $\nu\text{OH}$ :  $2360, 2300$ ,  $\delta\text{OH}$ :  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Auftreten dieser schwachen Banden ist ein direkter Beweis für die Planarkonfiguration des  $\text{Co}(\text{CpdoxH})_2$ -Restes, bzw. für die trans geometrische Konfiguration des  $[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$  Anions.

(Eingegangen am 7. Oktober 1970)

#### L I T E R A T U R

1. Cs. Várhelyi und L. Szotyori, *Revue roum. chim.*, **10**, 1049 (1965).
2. Cs. Várhelyi, L. Szotyori und J. Eödlér, *Revue roum. chim.*, **11**, 497 (1966).
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Szotyori, *Z. anorg. Chem.*, **357**, 149 (1968).
4. A. Cugaev, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **41**, 2226 (1908).
5. R. M. Acheson, *J. Chem. Soc.*, (London), **1956**, 4332.
6. C. C. Hach, C. V. Banks und H. Diehl, *Org. Synth. Coll.*, Bd. 4, S. 40.
7. A. Werner und F. Feenstra, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **39**, 1538 (1906).
8. Cs. Várhelyi und S. Kövendi, *J. prakt. Chem.*, [4], **34**, 209 (1966).
9. A. V. Ablov und M. P. Filippov, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 1565 (1958).
10. R. Blinc und D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, (London), **1958**, 4536.
11. A. Nakahara, *Bull. chem. Soc. Japan*, **28**, 207 (1955).
12. K. Nakamoto, J. Fujita und H. Murata, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4817 (1958).

#### DESPRE $\alpha$ -DIOXIMATIИ METALELOR DE TRANZIȚIE (XXX)

##### *Bis-ciclopentandiondioximato-dinitro-cobaltiați*

(R e z u m a t)

S-a obținut un acid complex monobazic nou:  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  din  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  și din 1,2-ciclopentandiondioximă („ $\text{CpdoxH}_2$ ”). Formula acestui acid s-a dovedit pe cale preparativă obținându-se 18 săruri cu ioni metalici ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  și  $\text{Hg}^{2+}$ ) și cu cationi complecși cobalt(III) aminici monovalenți. Pentru lămurirea unor probleme structurale s-au efectuat măsurători spectrofotometrice în domeniul UV și IR al spectrului.

#### ОБ $\alpha$ -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXX)

##### *Bis-циклопентандиондioxимато-динитро-кобальтиаты*

(Р е з ю м е)

Получена новая моноосновная комплексная кислота:  $\text{H}[\text{Co}(\text{CpdoxH})_2(\text{NO}_2)_2]$  из  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и из 1,2-циклопентандиондioxима („ $\text{CpdoxH}_2$ ”). Формула этой кислоты была доказана препаративным путём, причём было получено 18 солей с металлическими ионами ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) и с комплексными одновалентными кобальт(III) аминными катионами. Для выяснения некоторых структурных вопросов были произведены спектрофотометрические измерения в УФ и ИК областях.



# METODA ARIEI ÎN DETERMINAREA VOLUMULUI DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ

D. C. CÖRMÖȘ și I. MARUȘCIAC

**1. Introducere.** Una din metodele de determinare a volumului de echivalență în titrarea potențiochimică constă în următoarele: după ce se reprezintă grafic datele experimentale, se caută să se ducă o dreaptă (fig. 1) astfel încât cele două domenii determinate de această dreaptă și curba obținută să fie echivalente, adică să aibă arii egale; abscisa punctului de intersecție a dreptei cu curba este tocmai volumul de echivalență [1]. Acest procedeu este aplicabil în cazul curbelor simetrice. Dacă curba de titrare nu este simetrică, atunci, cunoscând coeficientul de asimetrie, se aplică metoda amintită după ce în prealabil se simetrizează curba de titrare.

Această metodă are dezavantajul că, aprecierea ariei făcându-se „după ochi”, precizia este mică. Dealtfel toate metodele grafice se caracterizează printr-o precizie redusă.

În prezenta lucrare se propune o metodă numerică, avînd la bază aceeași idee, adică ideea egalității ariilor, însă calculul ariilor se face cu cunoscuta metodă a trapezelor.

**2. Descrierea metodei.** a) *Cazul curbelor simetrice.* Pentru simplificarea scrierii să punem  $V = x$  și  $pH(E) = y$ ; atunci egalitatea ariilor domeniilor  $D_1$  și  $D_2$  (fig. 2) se exprimă sub forma egalității:

$$S'_n = S''_n$$

unde

$$S'_n = \int_{x_n}^{x_1} f(x) dx \quad (1)$$

este aria trapezului curbiliniu mărginit superior de curba de titrare

$$y = f(x)$$

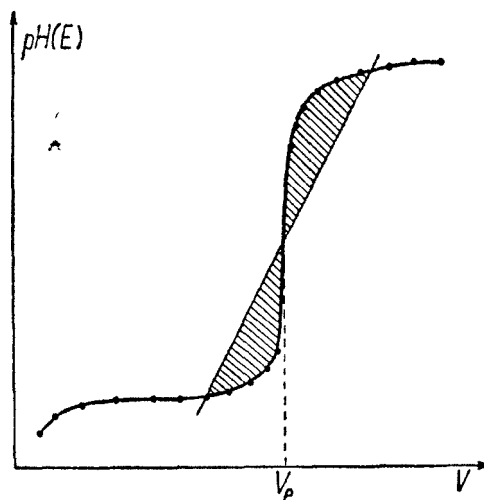


Fig. 1.

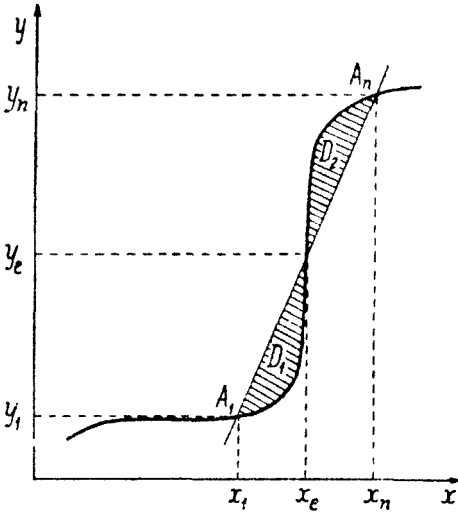


Fig. 2.

iar

$$S''_n = \frac{y_1 + y_n}{2} (x_n - x_1) \tag{2}$$

este aria trapezului mărginit superior de dreapta căpătată.

Întrucît curba teoretică se aproximează printr-o curbă experimentală,  $f(x)$  se cunoaște numai pe punctele  $A_i(x_i, y_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  integrala (1) se poate calcula cu metoda trapezelor. Astfel, aplicînd formula trapezului fiecărui interval  $[x_i, x_{i+1}]$ , avem

$$S'_n = \sum_{i=1}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \approx \sum_{i=1}^{n-1} \frac{y_i + y_{i+1}}{2} (x_{i+1} - x_i),$$

sau

$$S'_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) (x_{i+1} - x_i). \tag{3}$$

În cazul cînd pasul titrării este constant, atunci

$$x_{i+1} - x_i = \Delta x = \Delta V, \quad i = 1, 2, \dots, n - 1,$$

și formula (3) devine

$$\begin{aligned} S'_n &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x = \frac{\Delta x}{2} (y_1 + y_2 + y_2 + y_3 + y_3 + \dots + y_n) = \\ &= \Delta x \left( \frac{y_1 + y_n}{2} + y_2 + y_3 + \dots + y_{n-1} \right). \end{aligned} \tag{3'}$$

Prin urmare în cazul cînd titrarea se face cu pas constant, aria  $S'_n$  se calculează după formula obișnuită a trapezelor:

$$S'_n = \left( \frac{y_1 + y_n}{2} + y_2 + y_3 + \dots + y_{n-1} \right) \Delta x. \tag{3'}$$

Algoritmul propus constă acum în următoarele :

1°. Se ia un punct  $x_1 \geq \frac{V_e}{2}$  și se alege apoi  $x_n$  aproximativ simetric față de punctul de echivalență.

2°. Se calculează apoi  $S'$  și  $S''$  după formulele (2) și respectiv (3) sau (3').

Dacă

$$S'_n = S''_n$$

\* Prin  $V_e$  s-a notat volumul de echivalență.

atunci

$$x_e = \frac{x_1 + x_n}{2} = V_e.$$

Dacă  $S'_n < S''_n$ , atunci se trece la  $x_{n+1}$ , calculîndu-se din nou  $S'_{n+1}$  și  $S''_{n+1}$  și procedeul se repetă.

Dacă  $S'_n > S''_n$ , atunci se trece la  $x_{n-1}$ , calculîndu-se  $S'_{n-1}$  și  $S''_{n-1}$ , și din nou procedeul se repetă.

Algoritmul se oprește atunci cînd vom găsi un indice  $n$  pentru care avem  $S'_n = S''_n$ , sau pentru care

$$S'_n < S''_n \text{ și } S'_{n+1} > S''_{n+1},$$

sau respectiv

$$S'_n > S''_n \text{ și } S'_{n+1} < S''_{n+1},$$

adică după care sensul inegalităților se schimbă.

Atunci

$$y_e = \frac{\tilde{y}_n + \tilde{y}_{n+1}}{2} \quad (4)$$

unde

$$\tilde{y}_n = \frac{y_1 + y_n}{2}$$

și

$$\tilde{y}_{n+1} = \frac{y_1 + y_{n+1}}{2} \quad (5)$$

*Observația 1.* Pentru a calcula  $S'_{n+1}$  sau respectiv  $S'_{n-1}$  cunoscînd deja  $S_n$  nu e nevoie să se folosească formulele (3) respectiv (3'), ci ele se calculează după formulele

$$\begin{aligned} S'_{n+1} &= S'_n + \frac{1}{2}(y_n + y_{n+1})(x_{n+1} - x_n) \\ S'_{n-1} &= S'_n - \frac{1}{2}(y_{n-1} + y_n)(x_n - x_{n-1}). \end{aligned} \quad (6)$$

*Observația 2.* În practică, drept  $y_e$  se poate lua

$$y_e = \frac{y_1 + y_n}{2} \text{ sau } y_e = \frac{y_1 + y_{n+1}}{2}$$

corespunzător diferenței minime între  $S'_n$  și  $S''_n$  și respectiv  $S'_{n+1}$  și  $S''_{n+1}$ .

3°. Valoarea volumului de echivalență se calculează după formula

$$V_e = x_e = x_1 + \frac{y_e - y_1}{y_n - y_1}(x_n - x_1), \quad (7)$$

unde  $n$  este indicele pentru care diferența  $S'_n - S''_n$  este minimă în valoare absolută.

Dacă diferențele  $|S'_n - S''_n|$  și  $|S'_{n+1} - S''_{n+1}|$  diferă puțin între ele, atunci se poate calcula volumul de echivalență după formula

$$V_e = x_e = x_1 + \frac{y_n - y_1}{\frac{y_n + y_{n+1}}{2} - y_1} \left( \frac{x_n + x_{n+1}}{2} - x_1 \right) \quad (7')$$

*Observația 3.* Metoda propusă poate fi aplicată și pentru găsirea valorii proprietății de echivalență. Pentru aceasta este suficient să folosim formula (4), adică

$$V_e = \frac{\tilde{y}_n + \tilde{y}_{n+1}}{2}.$$

Deoarece proprietatea corespunzătoare volumului de echivalență este infinită [2-3] întrucît dreapta

$$x = x_e = V_e$$

este asimptota curbei teoretice, prin proprietatea la echivalență înțelegem proprietatea corespunzătoare punctului de intersecție al dreptei considerate cu asimptota  $x = x_e = V_e$ .

b. *azul curbelor asimetriche.* În cazul curbelor asimetriche de titrare potențio-metrică, se poate aplica metoda descrisă la punctul a dacă se cunoaște printr-o metodă oarecare gradul de asimetrie.

Astfel  $u$  fiind gradul de asimetrie al curbei experimentale  $y = f(x)$ , curba  $y = f^*(x)$ , unde

$$f^*(x) = \begin{cases} f(x), & x \leq V_e \\ [f(V_e) + u[f(x) - f(V_e)]], & x > V_e \end{cases}$$

este deja o curbă simetrică căreia i se poate aplica metoda de la punctul a.

Astfel, în loc de  $f(V_e)$  se poate lua  $y = \bar{y}_k + \frac{u}{u+1} \Delta y_k$ , unde  $y_k$  și  $y_{k+1}$  sînt valorile marginale ale saltului maxim de proprietate ( $\Delta pH$ ,  $\Delta E$ ). Atunci

$$y^* = \bar{y} + u(y - \bar{y}) = (1-u)\bar{y} + uy$$

și avem:

$$S'_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=k+1}^{n-1} (y_i^* + y_{i+1}^*) \Delta x_i + \frac{1}{2} (y_{k+1}^* + y_k) \Delta x_k.$$

Însă avem

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i=k+1}^{n-1} (y_i^* + y_{i+1}^*) \Delta x_i + \frac{1}{2} (y_{k+1}^* + y_k) \Delta x_k = \frac{1}{2} \sum_{i=k+1}^{n-1} [(1-u)\bar{y} + uy_i + \\ &+ (1-u)\bar{y} + uy_{i+1}] \Delta x_i + \frac{1}{2} [(1-u)\bar{y} + uy_{k+1} + y_k] \Delta x_k = (1-u)\bar{y}(x_n - x_{k+1}) + \\ &+ \frac{u}{2} \sum_{i=k+1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x_i + \frac{1}{2} (1-u)\bar{y}(x_{k+1} - x_k) + \frac{1}{2} (y_k + uy_{k+1}) \Delta x_k. \end{aligned}$$



Notînd cu

$$\bar{x} = \frac{x_k + x_{k+1}}{2},$$

rezultă

$$A = \frac{u}{2} \sum_{i=k+1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x_i + \frac{1}{2} (y_k + u y_{k+1}) \Delta x_k + (1 - u) \bar{y} (x_n - \bar{x})$$

și astfel

$$S'_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=k-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x_i + \frac{u}{2} \sum_{i=k+1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x_i + \frac{1}{2} (y_k + u y_{k+1}) \Delta x_k + (1 - u) \bar{y} (x_n - \bar{x}), \quad (8)$$

unde  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , sînt punctele dinainte de punctul de echivalență, iar  $x_{k+1}, x_{k+2}, \dots, x_{k+n}$ , sînt punctele de după echivalență.

În cazul în care titrarea este condusă cu  $\Delta V$  constant,  $S'_n$  se va calcula cu formula

$$S'_n = \left( \frac{y_1 + y_k}{2} + y_2 + \dots + y_{k-1} \right) \Delta x + u \left( \frac{y_{k+1} + y_n}{2} + y_{k+2} + \dots + y_{n-1} \right) \Delta x + \frac{y_k + y_{k+1}}{2} \Delta x + (1 - u) \bar{y} (x_n - \bar{x}). \quad (8')$$

Pentru calculul lui  $S''_n$  se folosește formula :

$$S''_n = \frac{y_1 + y_n^*}{2} (x_n - x_1). \quad (9)$$

Algoritmul de găsire a lui  $V_e$  și a proprietății de echivalență este același, adică cu  $S'_n$  și  $S''_n$  se procedează la fel, cu singura modificare că proprietatea  $y_e$  la echivalență se calculează cu formula

$$\tilde{y}_e = \frac{\tilde{y}_n + \tilde{y}_{n+1}}{2}, \quad (10)$$

unde

$$\tilde{y}_n = \frac{y_1 + y_n^*}{2}$$

și

$$\tilde{y}_{n+1} = \frac{y_1 + y_{n+1}^*}{2},$$

iar volumul de echivalență  $V_e$  se calculează cu formula

$$V_e = x_e = x_1 + \frac{y_e - y_1}{y_n^* - y_1} (x_n - x_1) \quad (11)$$

Observațiile 1—3 se referă și la acest caz.

**3. Determinarea coeficientului real de asimetrie u.** Pentru determinarea coeficientului real de asimetrie se aleg intervale  $\Delta V$  aproximativ egal distanțate de intervalul corespunzător saltului maxim de proprietate ( $\Delta E$ ,  $\Delta pH$ ) și se calculează rapoartele :

$$\frac{\Delta V'_1/\Delta E'_1}{\Delta V_1/\Delta E_1} = u_1$$

unde  $\Delta V'_1/\Delta E'_1$  reprezintă raportul diferențelor de volum și proprietate de după echivalență. Pentru ca coeficientul real de asimetrie să fie cât mai reprezentativ, acesta se determină de câteva ori alegînd mereu alte intervale și făcînd final media asimetriilor astfel obținute.

**4. Partea experimentală.** Pentru ilustrarea modului de calcul se folosesc datele a două titrări potențimetrice și anume : o titrare acid-bazică cu o curbă de titrare aproximativ simetrică și o titrare bazată pe o reacție redox puternic asimetrică cu o curbă de titrare experimentală asimetrică. În calcule se utilizează valorile ( $x$ ,  $y$ ) de la stadiul de 50% al titrării ( $V > \frac{V_e}{2}$ ) pînă la maximum 150 % titrant adăugat.

a) În cazul titrării potențimetrice acido-bazice ale cărei date sînt trecute mai jos, se calculează ariile celor două domenii mărginite de curbă și respectiv de dreaptă folosind relațiile (2) și (3) respectiv (3').

Ba(OH) <sub>2</sub> ml	pH	Ba(OH) <sub>2</sub> ml	pH
$x_1 = 4,5$	$y_1 = 2,90$	$x_6 = 7,0$	$y_6 = 5,80$
$x_2 = 5,0$	$y_2 = 3,02$	$x_7 = 7,50$	$y_7 = 6,20$
$x_3 = 5,5$	$y_3 = 3,19$	$x_8 = 8,0$	$y_8 = 6,45$
$x_4 = 6,0$	$y_4 = 3,45$	$x_9 = 8,50$	$y_9 = 6,62$
$x_6 = 6,5$	$y_5 = 4,08$	$x_{10} = 9,0$	$y_{10} = 6,78$

Întrucît din datele de mai sus se observă că saltul maxim de proprietate este între  $x_5$  și  $x_6$ , considerăm ca valori simetrice față de punctul de echivalență, valorile  $x_1$  și  $x_{10}$ . Atunci, utilizînd formula (3') avem :

$$S'_{10} = \left( \frac{y_1 + y_{10}}{2} + y_2 + y_3 + \dots + y_9 \right) =$$

$$= \left( \frac{2,9 + 6,78}{2} + 3,02 + 3,19 + 3,45 + 4,08 + 5,80 + 6,10 + 6,45 + 6,62 \right) 0,5 = 21,825$$

Pentru calculul lui  $S''_{10}$  se folosește formula (2) , adică avem :

$$S''_{10} = \frac{y_1 + y_{10}}{2} (x_{10} - x_1) = \frac{2,9 + 6,78}{2} (9,0 - 4,5) = 21,78$$

Întrucît se vede că  $S'_{10} > S''_{10}$ , se trece la  $S'_9$  și  $S''_9$ . Astfel folosind formula (6) avem :

$$S'_9 = S'_{10} - \frac{1}{2} (y_9 + y_{10})(x_{10} - x_9) = 21,825 - 0,5 (6,62 + 6,78)(9,0 - 8,5) = 18,475$$

iar

$$S''_9 = \frac{y_1 + y_9}{2} (x_9 - x_1) = \frac{2,9 + 6,62}{2} (8,5 - 4,5) = 19,04$$

Întrucît  $S'_9 < S''_9$ , algoritmul se termină.

Deoarece diferențele  $S'_9$  și  $S''_9$ , respectiv  $S'_{10}$  și  $S''_{10}$  sînt apropiate, pentru calculul lui  $y_e$  și respectiv a lui  $V_e$  vom folosi formulele (4)–(5) și respectiv (7). Astfel

$$\tilde{y}_{10} = \frac{y_1 + y_{10}}{2} = 4,84$$

$$\tilde{y}_9 = \frac{y_1 + y_9}{2} = 4,76$$

și

$$y_e = \frac{\tilde{y}_9 + \tilde{y}_{10}}{2} = \frac{4,76 + 4,84}{2} = 4,8$$

Aplicînd acum formula (7), găsim :

$$\begin{aligned} V_e = x_e = x_1 + \frac{y_e - y_1}{\frac{y_9 + y_{10}}{2} - y_1} \left( \frac{x_9 + x_{10}}{2} - x_1 \right) = \\ = 4,5 + \frac{4,8 - 2,9}{6,7 - 2,9} (8,75 - 4,50) = 6,625 \text{ ml.} \end{aligned}$$

b) Valoarea coeficientului real de asimetrie  $u$  în cazul curbei de titrare redox a fost calculat cu ajutorul procedurii indicat mai sus. În acest scop s-au folosit următoarele intervale luate din vecinătatea saltului maxim de potențial care este situat, așa cum se vede din datele titrării redactate mai jos, între  $V = 1,4$  ml și  $V = 1,5$  ml.

$K_2Cr_2O$ ml	$E$ mV	$\bar{y} + \frac{\bar{u}}{mV} \cdot \Delta E$	Observații
$x_1 = 1,0$	$y_1 = 503,5$	—	$\bar{u} = 4,4$
$x_2 = 1,1$	$y_2 = 514,0$	—	$y_e = 692 \text{ mV.}$
$x_3 = 1,2$	$y_3 = 526,0$	—	
$x_4 = 1,3$	$y_4 = 543,0$	—	
$x_5 = 1,4$	$y_5 = 580,0$	—	
$x_6 = 1,5$	$y_6 = 727,0$	817,80	
$x_7 = 1,6$	$y_7 = 736,0$	857,40	
$x_8 = 1,7$	$y_8 = 740,0$	874,98	
$x_9 = 1,8$	$y_9 = 742,5$	885,98	
$x_{10} = 1,9$	$y_{10} = 744,5$	894,80	

Astfel avem :

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta E_1} = \frac{1,4 - 1,0}{580 - 503,5} = 0,0023$$

$$\frac{\Delta V'_1}{\Delta E'_1} = \frac{1,5 - 1,9}{727 - 744,5} = 0,0228$$

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta E_2} = \frac{1,3 - 1,2}{543 - 526} = 0,0059$$

$$\frac{\Delta V'_2}{\Delta E'_2} = \frac{1,6 - 1,7}{736 - 740} = 0,025$$

$$\frac{\Delta V_3}{\Delta E_3} = \frac{1,3 - 1,1}{543 - 526} = 0,00689$$

$$\frac{\Delta V'_3}{\Delta E'_3} = \frac{1,6 - 1,8}{736 - 742,5} = 0,0307$$

$$\frac{\Delta V_4}{\Delta E_4} = \frac{1,3 - 1,0}{543 - 503,5} = 0,0076$$

$$\frac{\Delta V'_4}{\Delta E'_4} = \frac{1,6 - 1,9}{736 - 744,5} = 0,0353$$

Pentru coeficientul real de asimetrie obținem următoarele valori :

$$u_1 = \frac{\Delta V'_1/\Delta E'_1}{\Delta V_1/\Delta E_1} = \frac{0,0228}{0,00523} = 4,36$$

$$u_2 = \frac{\Delta V'_2/\Delta E'_2}{\Delta V_2/\Delta E_2} = \frac{0,0250}{0,0059} = 4,24$$

$$u_3 = \frac{\Delta V'_3/\Delta E'_3}{\Delta V_3/\Delta E_3} = \frac{0,0307}{0,00689} = 4,45$$

$$u_4 = \frac{\Delta V'_4/\Delta E'_4}{\Delta V_4/\Delta E_4} = \frac{0,0353}{0,0076} = 4,40$$

Făcînd media, obținem :

$$\bar{u} = \frac{4,36 + 4,24 + 4,45 + 4,64}{4} = 4,4$$

Cunoscînd acum coeficientul real de asimetrie, se calculează valorile  $y_i^* = \bar{y} + u(y_i - \bar{y})$ , în care

$$\bar{y} = y_k + \frac{u}{u+1} \Delta y_k.$$

Astfel avem

$$\bar{y} = 580,5 + \frac{4,4}{5,4} 147 = 700,3$$

iar

$$y_{10}^* = 700,3 + 4,4(744,5 - 700,3) = 894,8$$

În mod analog se găsește și celelalte valori  $y_i^*$  de după echivalență.

Mărirea ariei  $S'_n$  se calculează cu formula (8), iar a ariei  $S''_n$  cu formula (9). Astfel avînd  $\bar{y} = 700,3$  și  $y_9^* = 885,98$ , pentru  $S'_9$  vom avea :

$$S'_9 = 212,75 + 2,2(1463 + 1476 + 1482,5)0,1 + 0,5(580 + 3198,8)0,1 - 3,2 \cdot 700,3 \cdot 0,35 = 590,08$$

iar pentru  $S''_9$  vom avea :

$$S''_9 = \frac{503,5 + 885,98}{2} \cdot 0,8 = 555,79$$

Întrucît  $S'_9 > S''_9$  se trece la  $x_4$  și se repetă calculul. În acest caz  $y_8^* = 700,3 + 4,4(740,0 - 700,3) = 874,98$ , și pentru  $S'_8$  și  $S''_8$  vom avea :

$$S'_8 = 212,75 + 2,2(1463 + 1476)0,1 + 0,5(580,0 + 3198,8)0,1 - 3,2 \cdot 700,3 \cdot 0,25 = 488,03$$

și

$$S''_8 = \frac{503,5 + 874,98}{2} \cdot 0,7 = 482,47$$

Deci și în acest caz  $S'_8 > S''_8$ , din care cauză se trece la următoarea valoare  $x_7$ . Astfel avem

$$y_7^* = 700,3 + 4,4(736,0 - 700,3) = 857,4, \text{ iar pentru } S'_7 \text{ și } S''_7 \text{ vom avea;}$$

$$S'_7 = 212,75 + 2,2(1463 \cdot 0,1 + 0,5(580,0 + 3198,8)0,1 - 3,2 \cdot 700,3 \cdot 0,15 = 387,41$$

și

$$S''_7 = \frac{503,5 + 857,4}{2} \cdot 0,6 = 408,27$$

Întrucît  $S'_7 < S''_7$ , sensul inegalităților s-a schimbat, algoritmul se oprește aici, și întrucît cea mai mică diferență dintre  $S'_n$  și  $S''_n$  corespunde valorilor  $S'_8$  și  $S''_8$  volumul de echivalență se calculează cu formula (7).

$$V_e = x_2 - x_1 + \frac{y_2 - y_1}{y_8 - y_1} (x_8 - x_1) = 1,0 + \frac{700,3 - 503,5}{740,0 - 503,5} (1,7 - 1,0) = 1,499 \text{ ml}$$

Valoarea lui  $y_e$  din formula (7) se calculează cu formula (10).

$$y_e = \frac{689,24 + 694,74}{2} = 692 \text{ mV.}$$

Valorile volumelor de echivalență și ale proprietăților de echivalență calculate cu formulele propuse verifică pe cele experimentale.

**Concluzii.** Metoda de determinare a volumului de echivalență bazată pe calculul ariilor, folosind metoda trapezelor, este destul de rapidă și mai exactă decît metoda grafică. Metoda poate fi aplicată și în cazul titrărilor în care saltul de proprietate în jurul echivalenței este slab pus în evidență. Totodată poate fi aplicată cu succes și în cazul titrărilor potențiometrice asimetrice, dacă în prealabil se aproximează gradul de asimetrie, deci și în acele cazuri în care metoda lui R. K o h n și V. Z i t k o nu poate fi practic aplicată. Exactitatea cu care este determinată valoarea  $V_e$  depinde de pasul titrării ( $\Delta V$ ). Cu cît pasul titrării va fi mai mic, cu atît rezultatul va fi mai exact. Metoda poate fi aplicată indiferent dacă se lucrează sau nu cu pas constant. În sfîrșit, un alt avantaj constă în faptul că metoda propusă în prezenta lucrare nu necesită construirea vreunui grafic, folosindu-se doar datele experimentale tabelare.

(Intrat în redacție la 8 octombrie 1970)

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

1. R. K o h n și V. Z i t k o, Chem. Zvesti Roenik, **12**, 261 (1958).
2. E. B i s h o p, Anal.Chim. Acta, **26**, 397 (1962).
3. J. A. B a r d și S. H. S i m o n s e n, J. Chem. Educ., **37**, 364 (1960).

#### МЕТОД ПЛОЩАДИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЪЕМА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

(Резюме)

Авторы приводят метод определения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании, основанный на приблизительном вычислении площадей, используя метод трапеций. Метод можно применять и в случае асимметрических потенциометрических титрований, если каким-либо методом известна степень асимметрии. Даются примеры вычисления для определения степени асимметрии, а также для вычисления объема эквивалентности. С этой целью используются данные экспериментальных титрований, а также соотношения (2) и (3) для вычисления площадей. Одновременно дается и метод вычисления свойства при эквивалентности  $y_e$ .

LA MÉTHODE DE L'AIRE DANS LA DÉTERMINATION DU VOLUME D'ÉQUIVALENCE POUR  
LE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE

(R é s u m é)

Les auteurs présentent une méthode de détermination du point d'équivalence dans le titrage potentiométrique, fondé sur le calcul approximatif des aires utilisant la méthode des trapèzes. Le méthode est applicable aussi aux titrages potentiométriques asymétriques si l'on connaît par une méthode quelconque le degré d'asymétrie. On donne des exemples de calcul pour la détermination du degré d'asymétrie ainsi que pour le calcul du volume d'équivalence. A cette fin, on utilise les résultats des titrages expérimentaux ainsi que les relations (2) et (3) pour le calcul des aires. On indique également la méthode de calcul de la propriété pour l'équivalence  $\gamma_e$ .

## TERMOCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE (XV)\*

Influența intervalului de temperatură care creează gradientul de temperatură asupra separării amestecurilor:  $\text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+}$  și  $\text{Hf}^{4+} + \text{ZrO}^{2+}$

S. GOCAN, T. HODIȘAN, MARGARETA LITEANU și C. LITEANU

Așa după cum se cunoaște din teoria proceselor cromatografice, cu cât factorii care acționează asupra vitezei de deplasare, adică asupra condițiilor de repetare a echilibrului de repartiție pe o coloană vor fi mai numeroși și variați și cu cât coloana va fi mai lungă, cu atât șansele unei bune separări vor fi mai mari.

Din aceste motive, în ultimul timp se folosesc din ce în ce mai mult în tehnica cromatografică diferiți gradienti, care constituie surse importante de diferențiere în migrarea substanțelor pe o coloană închisă sau deschisă.

Gradientul de temperatură în interiorul camerei cromatografice constituie o importantă sursă de diferențiere în migrarea substanțelor dintr-un amestec pe o coloană deschisă. Această problemă a constituit obiectul mai multor studii ce sînt sintetizate în [1].

Prezenta lucrare are drept obiect studiul separării cromatografice în gradient de temperatură a amestecurilor:  $\text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+}$  și  $\text{Hf}^{4+} + \text{ZrO}^{2+}$ , în funcție de poziția pe scara temperaturilor a intervalului de temperatură ce creează gradientul termic în interiorul camerei cromatografice.

**1. Aparatura și tehnica de lucru.** Developările în gradient de temperatură s-au realizat cu dispozitivul descris în [2]. S-a folosit hîrtia Whatman nr. 1, de dimensiunile  $20 \times 15$  cm, eluent: n-butanol saturat cu HCl 4 N la  $20^\circ\text{C}$ . Timpul de dezvoltare a fost de 20 de ore în toate cazurile.

S-a lucrat la mai mulți gradienti de temperatură. Gradientul de temperatură s-a calculat cu relația  $(t_s - t_j)/d = \Delta t/d$ , unde  $t_s$  este temperatura la partea superioară iar  $t_j$  temperatura la partea inferioară a camerei și totodată și temperatura eluentului, iar  $d$  este distanța între suprafețele cu temperatura  $t_s$  și  $t_j$ . De asemenea s-a lucrat și la același gradient  $\Delta t/d$ , dar plasat în alt loc în scara temperaturii, adică au fost alese alte valori pentru  $t_s$  și  $t_j$ .

**2. Rezultate experimentale.** În continuare se prezintă rezultatele obținute la studiul variației valorilor  $R_f$  în funcție de temperatura mijlocului intervalului de temperatură care creează gradientul, adică:

$$t = t_j + \frac{t_s - t_j}{2} = t_j + \Delta t/2 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

\* Nota XIV, Rev. Roumaine Chim., 15 (1970).

În fig. 1—5 se redau rezultatele privind studiul separării sistemului  $Ni^{2+} + Mn^{2+}$  pe hirtie Whatman nr. 1, eluent : n-butanol saturat cu HCl 4 N, timp de dezvoltare 20 ore.

În fig. 6—10, se redau rezultatele privind studiul separării sistemului  $Ce^{3+} + La^{3+}$  pe hirtie Whatman nr. 1, eluent : n-butanol saturat cu HCl 4 N, timp de dezvoltare 20 ore.

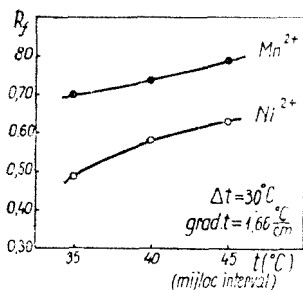


Fig. 1.

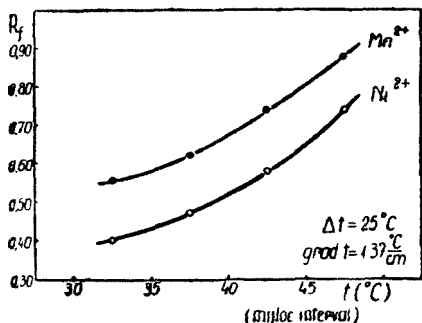


Fig. 2.

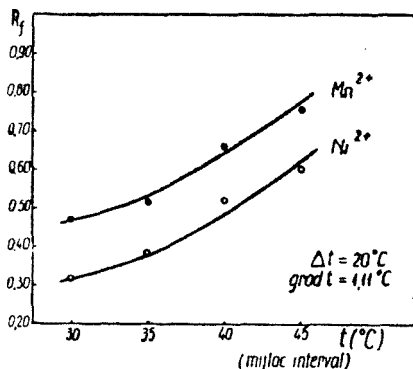


Fig. 3.

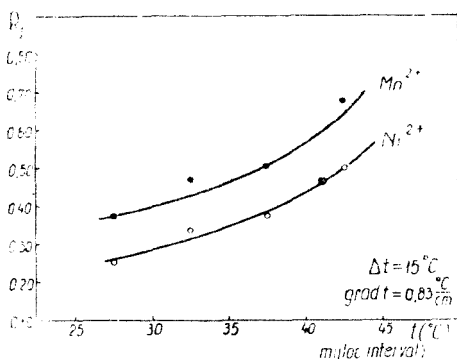


Fig. 4.

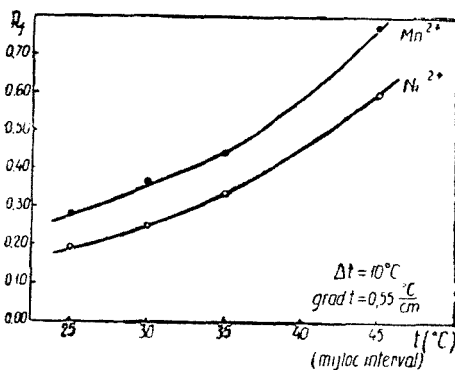


Fig. 5.

Fig. 1—5. Dependența valorilor  $R_f$  de mijlocul intervalului de temperatură, la diferiți gradienti constanți, pentru sistemul  $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ . Hirtie Whatman—1, eluent n-butanol saturat cu HCl 4N, timp de dezvoltare 20 ore.



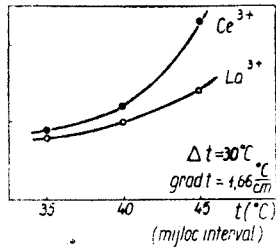


Fig. 6.

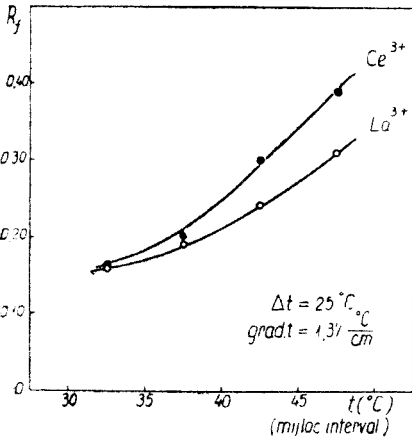


Fig. 7.

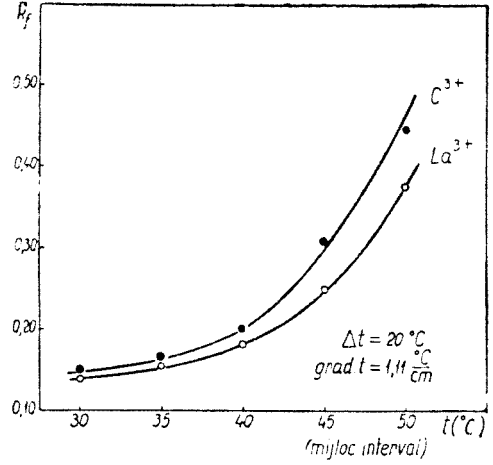


Fig. 8.

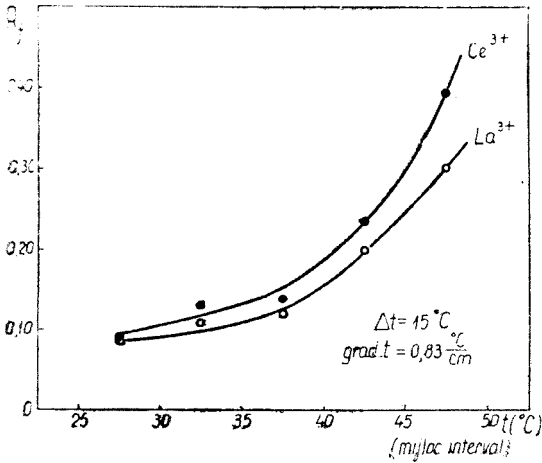


Fig. 9.

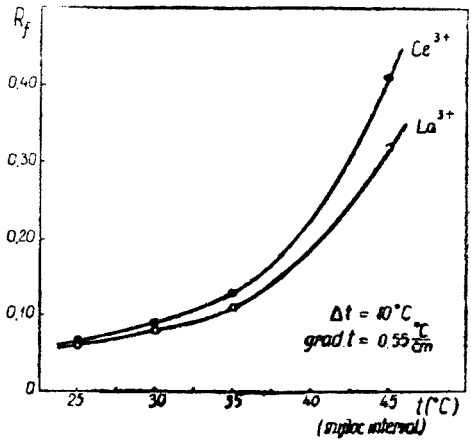


Fig. 10.

Fig. 6–10. Dependența valorilor  $R_f$  de mijlocul intervalului de temperatură, la diferiți gradienti de temperatură, pentru sistemul  $\text{Ce}^{3+} + \text{La}^{3+}$ . Hîrtie Whatman-1, eluent n-butanol saturat cu  $\text{HCl}$  4N, timp de dezvoltare 20 ore.

De asemenea în fig. 11—15 se redau rezultatele privind studiul separării sistemului  $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$ , pe hîrtie Whatman nr. 1, eluent : n-butanol saturat cu HCl 4 N, timp de dezvoltare 20 ore.

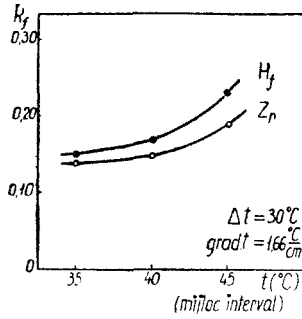


Fig. 11.

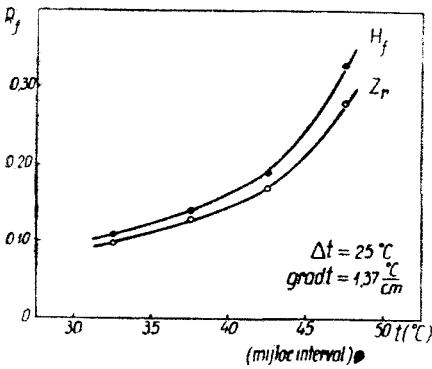


Fig. 12.

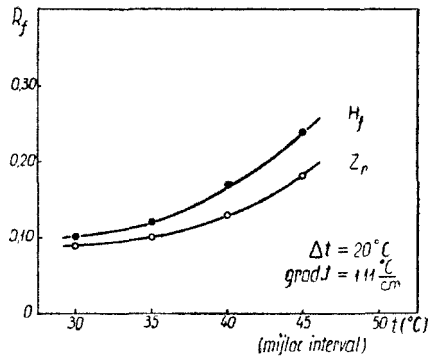


Fig. 13.

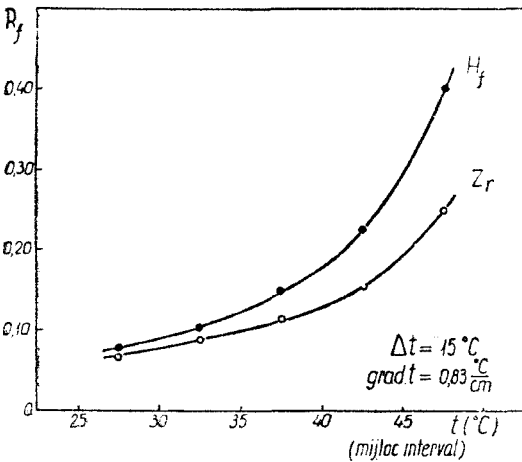


Fig. 14.

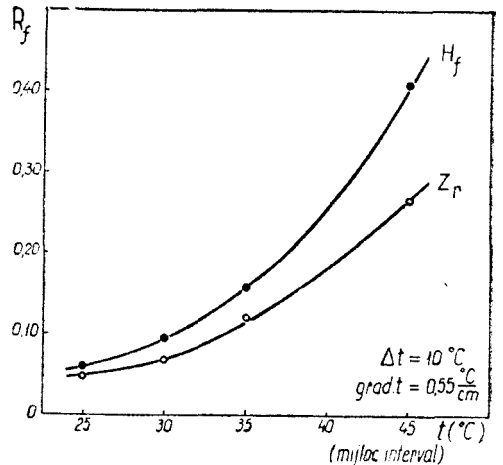


Fig. 15.

Fig. 11—15. Dependența valorilor  $R_f$  de mijlocul intervalului de temperatură, la diferiți gradienti constanți, pentru sistemul  $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$ . Hîrtie Whatman-1, eluent n-butanol saturat cu HCl 4N, timp de dezvoltare 20 ore.

**3. Discutarea rezultatelor și concluzii.** În cazul separării sistemului  $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ , poziția gradientului pe scara temperaturii nu aduce o creștere a valorilor  $\Delta R_f$ , așa cum se poate constata din fig. 1—5. Valorile  $\Delta R_f$  scad cu micșorarea intervalului de temperatură care creează gradientul apropiindu-se din ce în ce mai mult spre condițiile de dezvoltare izotermă, deoarece diferența mică de temperatură (gradient de temperatură mic) nu aduce modificări însemnate. Într-o lucrare anterioară [2] s-a arătat că simpla creștere a temperaturii, în cazul acestui amestec, aduce după sine o creștere neînsemnată a valorilor  $\Delta R_f$  și deci evident scăderea gradientului are ca efect micșorarea valorilor  $\Delta R_f$ .

În același fel se prezintă situația și în cazul sistemului  $Ce^{3+} + La^{3+}$  (fig. 6—10). Creșterea temperaturii eluentului  $t_j$  are drept efect o creștere a valorilor  $R_f$  fără o mărire a diferenței  $\Delta R_f$ . Mărirea diferenței  $\Delta R_f$  este dată de creșterea gradientului de temperatură, precum și de locul lui în scara temperaturilor. Cu cât intervalul de temperatură a fost plasat la temperaturi mai ridicate, cu atât separarea a fost mai bună.

În cazul sistemului  $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$  (fig. 11—15), se constată o creștere a valorilor  $\Delta R_f$  cu atât mai mare cu cât gradientul a fost plasat la temperaturi mai înalte. De asemenea se poate trage concluzia că în cazul acesta cu cât temperatura eluentului va fi mai ridicată, cu atât valorile  $R_f$  precum și valorile  $\Delta R_f$  vor fi mai mari.

În concluzie se poate afirma că, alături de gradientul de temperatură, și poziția intervalului care creează gradientul poate constitui o sursă de diferențiere în migrarea amestecurilor de substanțe pe o coloană deschisă.

(Intrat în redacție la 15 octombrie 1970)

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

1. C. Liteanu și S. Gocan, Bull. Soc. Chim. France, **1970**, 4527.  
2. C. Liteanu și S. Gocan, Bull. Soc. Chim. France, **1969**, 1416.

Т Е Р М О Х Р О М А Т О Г Р А Ф И Я Н А Б У М А Г Е (XV)

*Влияние температурного интервала, образующего температурный градиент, на отделение смесей:  $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+} + La^{3+}$  и  $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$*

(Резюме)

В статье показано, что наряду с температурным градиентом и положение интервала, образующего градиент, может являться источником дифференцирования в миграции смесей веществ на открытой колонке.

Т H E R M O C H R O M A T O G R A P H I E S U R P A P I E R (XV)

*Influence de l'intervalle de température créant le gradient de température sur la séparation des mélanges  $Ni^{2+} + Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+} + La^{3+}$  et  $Hf^{4+} + ZrO^{2+}$*

(R é s u m é)

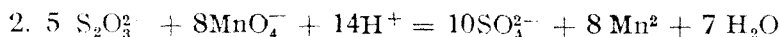
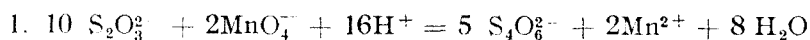
Le présent travail montre que, à côté du gradient de température, la position de l'intervalle créant ce gradient peut aussi constituer une source de différenciation dans la migration des mélanges des substances sur colonne ouverte.



## UNELE ASPECTE ALE REDUCERII IONULUI PERMANGANAT CU TIOSULFAT

GAVRIL NIAC, MARILENA GIURGIU

S-a studiat reacția dintre tiosulfat și permanganat la diferite acidități din punctul de vedere al stoechiometriei și al cineticii. S-a găsit o stoechiometrie variabilă, corespunzând în mediu acid reacțiilor paralele:



Cinetica a fost urmărită spectrofotometric, în mediu alcalin la 530 și 610 nm corespunzător extincțiilor maxime relative ale ionilor  $\text{MnO}_4^-$ , și  $\text{MnO}_4^{2-}$ , și la 370 nm în mediu acid, unde absoarbe intens o specie intermediară. Extincțiile s-au înregistrat cu un spectrofotometru VSU-1 Zeiss conectat la un compensograf Zeiss GIBI. Constanta vitezei de ordinul doi, găsită în mediu alcalin are valoarea  $(2,75 \pm \pm 0,26) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  la 20°C. Rezultatele de pînă acum arată o deosebire esențială între mecanismul de oxidare a tiosulfatului cu permanganat și cel de oxidare cu cromat.

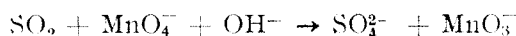
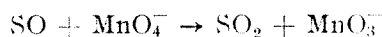
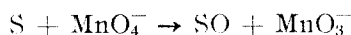
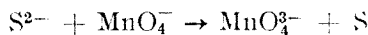
### Introducere

Permanganatul este un oxidant energetic în mediu acid, alcalin și neutru [1]. Reactivitatea oxianionilor  $\text{XO}_4^-$ , în particular a ionului  $\text{MnO}_4^-$  este puternic influențată de concentrația ionilor de hidrogen din soluție [2]. În mediu acid viteza procesului crește considerabil făcînd-o inaccesibilă prin metodele cinetice clasice.

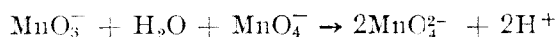
Oxidarea compușilor anorganici cu permanganat, din punctul de vedere al cineticii și mecanismului, e în general mai puțin cercetată. Studiile sînt limitate la compușii organici și în special în mediu alcalin și slab acid. În literatură nu sînt consemnate date cinetice asupra oxidării tiocompușilor cu permanganat și nici studii sistematice asupra stoechiometriei procesului redox. S-a cercetat oxidarea tiosulfatului cu cromat în mediu acid, cu formarea exclusivă a tetratationatului [3].

Studiind transferul de oxigen în cursul oxidării  $\text{S}^{2-}$  cu permanganat alcalin — cînd are loc formarea cantitativă a sulfatului — L a n d s b e r g și H e c k n e r

[6] propun un mecanism care constă din transferul inițial a doi electroni, urmat de transferul succesiv a trei atomi de oxigen :



Specia pasageră  $MnO_3^-$  este stabilizată rapid la  $MnO_4^{2-}$  :



Reducerea ionului  $MnO_4^-$  prin mecanismul sferei exterioare e favorizată în mediu alcalin de stabilitatea mare a oxianionului la substituția ligandului [5]. Poate interveni însă și o cale de reacție cu formarea unor complecși de sferă interioară [6].

Există două mecanisme principale de reacție în etapa manganat-permanganat :

a) transferul mono-electronic :  $MnO_4^- - MnO_4^{2-}$  ;

b) transferul bi-electronic cu participarea Mn (V) care schimbă foarte rapid electronul cu  $MnO_4^-$  formînd  $MnO_4^{2-}$  stabil [7]. Dacă concentrația ionilor de hidroxil este sub 0,1 M, manganatul, ca produs al etapei inițiale a reducerii mono- sau bi-electronice este instabil față de disproporționarea la Mn(VII) și Mn(IV) [8].

Dacă ne referim la oxidarea  $S^{2-}$  cu permanganat, interpretarea datelor cinetice impune, pe lângă cunoașterea stoechiometriei în excesul unuia din reactanți și studiul vitezelor relative de oxidare a diversilor intermediari de sulf cu Mn(VII) și cu stările inferioare de valență ale manganului, susceptibile de existență în condițiile de lucru.

În lucrarea de față se prezintă primele rezultate asupra oxidării tiosulfatului cu permanganat, la diferite acidități, din punctul de vedere al stoechiometriei și al cineticii.

### Partea experimentală

A. *Stoechiometria*. S-a cercetat stoechiometria în mediu acid la concentrații de permanganat cuprinse între  $4,70 \cdot 10^{-4}$  și  $1,86 \cdot 10^{-3}$  M, acidități între  $5,60 \cdot 10^{-3}$  —  $5,60 \cdot 10^{-2}$  M și tiosulfat  $1,60 \cdot 10^{-4}$  —  $1,25$  M, în excesul unuia din reactanți. Raportul molar de combinare  $R$  s-a calculat determinînd excesul unuia din reactanți iodometric. Excesul de tiosulfat e stabil la aciditățile de lucru. Pentru a mări precizia determinărilor majoritatea măsurărilor în exces de reductor s-au condus într-un mod diferit de cel obișnuit. S-au luat volume egale de tiosulfat și iod de concentrații aproape echivalente (în ușor exces iodul), surplusul fiind exact determinat prin titrare. Amestecul oxidant-acid (30 ml) preparat chiar înainte de amestecare, s-a adăgat rapid peste 50 ml soluție de tiosulfat. S-au turnat 50 ml soluție de  $I_2$  măsurată cu aceeași pipetă de 50 ml ca și soluția de tiosulfat. În amestecul de reacție s-a determinat excesul de  $I_2$  prin titrare cu o soluție de tiosulfat  $2 \cdot 10^{-2}$  M, exces ce corespunde consumului de tiosulfat în reacția redox (după ce s-a făcut corecția pentru slabul exces de  $I_2$  față de  $Na_2S_2O_3$  — fără amestec oxidant).

La acidități mai mari și concentrații mărite de tiosulfat descompunerea acidă a tiosulfatului croază rezultatele.

În exces de permanganat, adausul reactivilor s-a făcut invers : s-a turnat soluția de tiosulfat peste amestecul oxidant-acid spre a asigura de la început excesul de permanganat.

Rezultatele experimentale în mediu acid sînt trecute în tabelul I. S-au trecut, pe lângă concentrațiile inițiale și aciditate, valorile raportului analitic, a raportului de combinare  $R$  și procente  $x$ ,  $y$  și  $z$  cores-

Tabel 1

Date stoechiometrice — Reducerea permanganatului cu tiosulfat în mediu acid

$[\text{MnO}_4^-]_0$ M.	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ M.	$[\text{H}^+]_0$ M.	$\frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}$	R	$x\%$	$y\%$	$z\%$
<b>I. În exces de reducător</b>							
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,625	1,040	60%	15,8%	84,2%
$1,00 \cdot 10^{-3}$	„	„	0,625	1,040			
$0,994 \cdot 10^{-3}$	„	$5 \cdot 10^{-4}$	0,621	1,040			
$1,86 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,596	0,920	51,5%		
$1,86 \cdot 10^{-3}$	„	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,596	0,920			
$1,86 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	0,298	0,690	35,2%		
$1,86 \cdot 10^{-3}$	„	$5,60 \cdot 10^{-2}$	0,298	0,720	37,1%		
$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	0,149	0,660	32,9%		
$1,86 \cdot 10^{-3}$	„	$5,60 \cdot 10^{-2}$	0,149	0,640	31,5%		
$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-2}$	0,100	0,650	32,1%		
$1,60 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,630	30,7%		
$9,40 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	0,015	0,630	30,7%		
$9,4 \cdot 10^{-4}$	„	$5,50 \cdot 10^{-1}$	0,015	0,660	32,9%		
$9,40 \cdot 10^{-4}$	„	$5,50 \cdot 10^{-2}$	0,015	0,650	32,1%		
$7,94 \cdot 10^{-4}$	1,25	$5,60 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	0,570	26,4%		
$7,94 \cdot 10^{-4}$	0,625	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,550	25,0%	4%	96,0%
$4,70 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,570	26,5%		
<b>II. În exces de oxidant</b>							
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	3,10	1,160	68,6%		
$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	3,30	1,130	66,5%		
$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	6,60	1,210	72,1%		
$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	13,20	1,220	72,8%		
$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	26,40	1,550	96,7%		

punzătoare fracțiunii de oxidant care efectuează oxidarea substratului la  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $x\%$ ), fracțiunii de tiosulfat oxidat la sulfat ( $y\%$ ), respectiv la tetratona ( $z\%$ ), calculate din valorile experimentale  $R$ . Datele arată că  $R$  scade cu creșterea concentrației tiosulfatului, la concentrații de permanganat între  $4,70 \cdot 10^{-4} - 1,86 \cdot 10^{-3}$  M.

*În mediu alcalin.* S-au făcut încercări preliminare în mediu alcalin, determinând raportul molar de combinare  $R$  în exces de tiosulfat, la trei valori ale concentrației ionilor de hidroxil. Amestecul oxidant alcalin preparat chiar înainte de amestecare și conținând și  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  într-o concentrație de  $5 \cdot 10^{-3}$  M, s-a adăgat peste soluția de tiosulfat. S-a filtrat precipitatul de  $\text{MnO}_4\text{Ba}$ , și după spălarea cantitativă, într-o cotă de 100 ml filtrat, s-a dozat excesul de tiosulfat, iodometric. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2 și arată o creștere a raportului  $R$  cu alcalinitatea.

Tabel 2

Date stoechiometrice în mediu alcalin

$[\text{MnO}_4^-]_0$ M	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ M	$\frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}$	$[\text{OH}^-]_0$ M	R
$9,54 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,585	$1,50 \cdot 10^{-3}$	1,980
$9,54 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,585	$1,50 \cdot 10^{-2}$	2,600
$8,90 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0,640	$1,80 \cdot 10^{-1}$	8,000

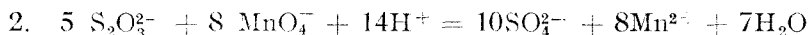
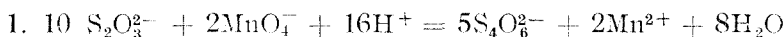
$$R = \frac{[\text{MnO}_4^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_\infty}$$

B. *Cinetica de reacție*. S-a studiat reducerea permanganatului cu tiosulfat în mediu alcalin  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M în ioni de hidroxil, la concentrații  $9,60 \cdot 10^{-5}$  M de permanganat și tiosulfat:  $4,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $8,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,4 \cdot 10^{-5}$  și  $1,20 \cdot 10^{-5}$  M. Procesul s-a urmărit la 530 și 610 nm, unde speciile  $MnO_4^-$  și  $MnO_4^{2-}$  au extincții maxime ( $\epsilon_{MnO_4^-} = 2185$ ;  $\epsilon_{MnO_4^{2-}} = 1347$ ).

Reacția în mediu alcalin a fost inițiată prin injectarea a 1,0 cc amestec oxidant alcalin cu seringă de 2,0 cc, în 4,0 cc soluție de tiosulfat aflată în cuva termostată a spectrofotometrului. S-a înregistrat variația în timp a transiției soluției reactante, folosind un înregistrator rapid Zeiss adaptat unui spectrofotometru Zeiss VSU. S-a lucrat cu viteze de înregistrare între 60–300 mm/min.

## Discuția rezultatelor

A. *Stoichiometria*. Rezultatele în mediu acid arată că stoichiometria e variabilă. Nu s-au putut găsi condiții în care reacția de oxidare cu permanganat să ducă la un singur produs, în mediul acid cercetat. Maximul e atins la concentrațiile:  $7,94 \cdot 10^{-4}$  M în permanganat, 0,625 M în tiosulfat și aciditate de  $5,60 \cdot 10^{-2}$  M  $H^+$ , când 4% tiosulfat este oxidat la  $SO_4^{2-}$  în timp ce se consumă 25%  $MnO_4^-$  pentru această oxidare. Raportul de combinare  $R$  scade cu creșterea concentrației tiosulfatului, favorizând formarea tetratationatului în aceste condiții. Reacțiile posibile sînt:



Spre deosebire de cromat, unde s-au găsit condiții în care tiosulfatul e oxidat integral la tetratationat [3], încercările cu permanganat n-au dat rezultate pozitive în acest sens. Nu s-a reușit să se evite total oxidarea tiosulfatului la sulfat, interpretarea datelor cinetice fiind astfel mult afectată, fiind vorba de o rețea complexă de reacții.

În mediu alcalin, la pH suficient de ridicat corespunzînd unei concentrații în ioni de hidroxil de  $1,8 \cdot 10^{-1}$  M, reacția e totală la sulfat cu reducerea  $MnO_4^-$  la  $MnO_4^{2-}$ , raportul de combinare  $R$  avînd valoarea teoretică 8. La valori mai mici ale cconcentrației  $OH^-$   $R$  scade pînă la cea 2. Această scădere a lui  $R$  se datorește probabil instabilității  $MnO_4^{2-}$  la pH-uri mai scăzute [8], față de disproporționarea în Mn (VII) și Mn (IV).

Tabel 3

### Extincții finale în exces de tiosulfat

$$[MnO_4^-]_0 = 9,94 \cdot 10^{-5} M$$

$$[OH^-]_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} M$$

[ $S_2O_3^{2-}$ ] <sub>0</sub> M	$E_f(d = 1,0 \text{ cm})$		Obs.
	610 nm	530 nm	
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,1390	0,0550	
	0,1330	0,0540	
$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,1250	0,0520	
	0,1260	0,0570	
	0,1290	—	
	0,1270	—	
	0,1260	—	
$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,1080	0,0590	
	0,1000	0,0540	
$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,0510	0,0580	
	0,0520	—	
$E_f(\text{calc})$	0,1340	0,03930	( $d = 1,0 \text{ cm}$ )

Aceste concluzii par a fi susținute și de valorile extincțiilor finale determinate experimental în exces de tiosulfat în mediu alcalin  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M  $OH^-$ , și care diferă mult de cele calculate în ipoteza reducerii stoichiometrice directe a  $MnO_4^-$  la  $MnO_4^{2-}$ . Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelul 3. Determinările s-au făcut la un spectrofotometru Beckman DB cu o cuvă de 1,0 cm.

Se observă o scădere sistematică a valorilor  $E_f(610 \text{ nm})$  cu creșterea concentrației tiosulfatului, în schimb valorile  $E_f(530 \text{ nm})$  sînt mai mari decît cea calculată.



B. *Cinetica de reacție*. Din datele experimentale de extincție în mediu alcalin s-au calculat pantele dreptelor de ordinul I în raport cu  $\text{MnO}_4^-$ , corespunzătoare relației:

$$\log (E - E_f) = f(t)$$

Valorile constantei aparente de ordinul I,  $k_1$ , corespunzătoare ecuației de viteză

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_1[\text{MnO}_4^-]$$

variază cu concentrația tiosulfatului, în schimb se păstrează aceleași valorile constantei de ordinul al doilea, cu ordinele parțiale I în raport cu fiecare din reactanți:

$$k_2 = \frac{k_1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}$$

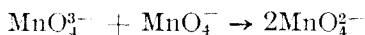
Valorile constantelor aparente de ordinul al doilea,  $k_2$ , pentru toate concentrațiile de tiosulfat sînt trecute în tabelul 4.

Tabel 4

**Date cinetice la reducerea permanganatului cu tiosulfat în mediu alcalin. Constanta aparentă de ordinul al doilea în exces de tiosulfat**

530 nm d = 1,80 cm t = 20°C		$[\text{MnO}_4^-]_0 = 9,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{OH}^-]_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$k_2 = (2,75 \pm 0,26) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$					
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$1,20 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	
tg $\alpha$					
$3,70 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	
4,00 ·	9,00 ·	5,70 ·	2,60 ·	1,50 ·	
4,00 ·	9,20 ·	5,70 ·	2,70 ·	1,60 ·	
3,60 ·	9,00 ·	5,60 ·	2,70 ·	1,40 ·	
4,00 ·	8,80 ·	5,80 ·	3,20 ·	1,40 ·	
(18°C)	8,80 ·	5,80 ·	2,70 ·	1,50 ·	
	9,00 ·	5,80 ·	3,10 ·	1,50 ·	
		6,30 ·	2,80 ·	1,60 ·	
		6,80 ·		1,60 ·	
		6,00 ·		1,60 ·	
				1,80 ·	
$k_2$	$2,20 \cdot 10^3$	$2,60 \cdot 10^3$	$2,80 \cdot 10^3$	$2,70 \cdot 10^3$	$2,90 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Reducerea  $\text{MnO}_4^-$  în mediu alcalin poate decurge printr-un mecanism mono- sau bi-electronic în etapa lentă, cu formarea directă a  $\text{MnO}_4^{2-}$  respectiv a  $\text{Mn(V)}$  urmată de schimbul rapid al electronului:



reacție favorizată în exces de oxidant. Dacă mecanismul reducerii  $\text{MnO}_4^-$  este acesta, în exces de tiosulfat e posibil să intervină și oxidarea tiosulfatului cu  $\text{Mn(V)}$  și reducerea acestuia la  $\text{Mn(IV)}$ , mai ales la excese mari de reducător, ceea ce explică și scăderea raportului  $R$  în mediu alcalin, cu reducerea concentrației ionilor  $\text{OH}^-$ .

Din rezultatele cinetice obținute pînă în prezent se poate afirma că oxidarea tiosulfatului cu permanganat în condițiile de pH cercetate, implică în primă etapă a mecanismului de reacție, reacția bimoleculară dintre  $\text{MnO}_4^-$  și  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  în etapa lentă determinată de viteză. Rezultatele sînt în concordanță cu cercetările lui Landsberg și Heckner [4] privind transferul de oxigen în cursul procesului redox, sugerînd un mecanism de sferă exterioară.

În mediu acid viteza oxidării este foarte mare, de aceea studiul cinetic necesită utilizarea unei aparaturi de curgere. Această cinetică va fi obiectul unei alte lucrări.

La acidități mai reduse reacția a fost abordabilă cu instalația descrisă la partea experimentală și s-au analizat curbele cinetice obținute.

Așa cum era de prevăzut din analiza datelor stoechiometrice, cinetica este într-adevăr complicată neputîndu-se rezolva într-un ordin bine definit. Ceea ce reiese însă clar din curbele cinetice efectuate este formarea unui intermediar care apare instan-

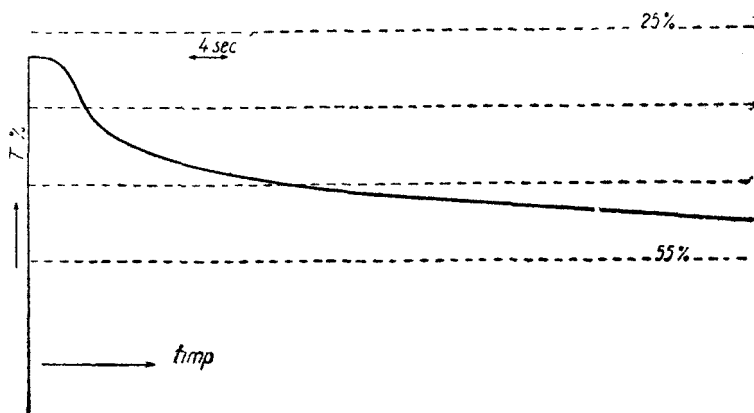


Fig. 1. Reducerea permanganatului cu tiosulfat în mediu acid. Concentrații inițiale :  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{MnO}_4^- 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{H}^+ 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

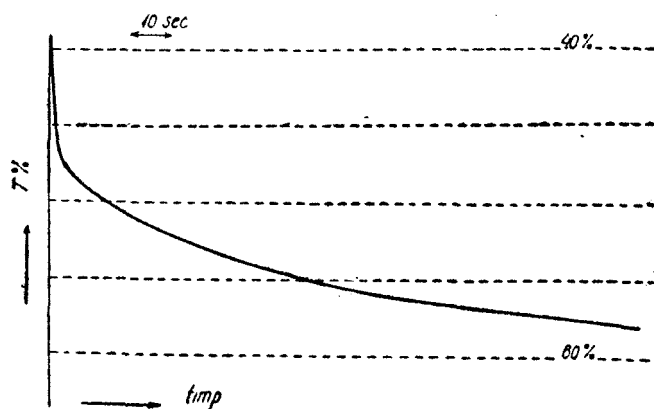


Fig. 2. Reducerea permanganatului cu tiosulfat în mediu acid. Concentrații inițiale :  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{MnO}_4^- 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{H}^+ 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

taneu, odată cu dispariția permanganatului, și care la rîndul său se transformă mai departe ceva mai lent. Intermediarul absoarbe intens la 370 nm. Dispariția lui marchează o perioadă de inducție vizibilă la concentrații mai mici de tiosulfat, după cum se vede din fig. 1, de neobservat la concentrații mai mari: fig. 2.

Este vorba probabil de o stare de valență intermediară a manganului.

(Intrat în redacție la 2 noiembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. J. W. Landbury și C. F. Cullis, *Chem. Rev.*, **58**, 403 (1958); W. A. Waters, *Quart. Rev.*, **1958**, 277; A. Carrington și M. C. R. Symons, *Chem. Rev.*, **63**, 443 (1963).
2. J. O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1965, p. 138.
3. I. Baldea și G. Niac, *Inorg. Chem.*, **9**, 110 (1970).
4. R. Landsberg și K. H. Heckner, *Wiss. Z. tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseb.*, **6**, 290 (1964).
5. K. H. Heckner și R. Landsberg, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 413 (1967).
6. B. Jezowska-Trzebiatowska, *Catalysis Chem. Kinetics*, **1964**, 217; H. C. Mishra și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4411; D. Michel și A. Doiwa, *Naturwiss.*, **53**, 129 (1966).
7. A. Carrington și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3373.
8. H. Heckner și R. Landsberg, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 423 (1967).

#### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНА ПЕРМАНГАНАТА ТИОСУЛЬФАТОМ

(Резюме)

Изучена реакция между тiosульфатом и перманганатом при различных кислотностях с точки зрения стехиометрии и кинетики. Найдена переменная стехиометрия.

Кинетика была изучена спектрофотометрически в щелочной среде при 530 и 610 нм, соответственно относительным максимальным экстинкциям ионов  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$ , и при 370 нм в кислой среде, где поглощает интенсивно промежуточный вид. Экстинкции зарегистрированы с помощью спектрофотометра VSU-1 Цейсс, соединённого с компенсографом Цейсс G1B1. Константа скорости второго порядка, найденная в щелочной среде, имеет значение  $(2,75 \pm 0,26) \cdot 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$  при 20°C.

Результаты, полученные до сих пор, указывают на существенное различие между механизмом окисления тiosульфата перманганатом и механизмом окисления хроматом.

#### ASPECTS DE LA RÉDUCTION DE L'ION PERMANGANATE PAR LE THIOSULFATE

(Résumé)

Les auteurs ont étudié la réaction entre thiosulfate et permanganate pour différentes acidités, au point de vue de la stoechiométrie et de la cinétique. On a trouvé une stoechiométrie variable.

La cinétique a été suivie par spectrophotométrie, dans un milieu alcalin à 530 et 610 nm correspondant aux extinctions maximales relatives des ions  $MnO_4^-$  et  $MnO_4^{2-}$ , ainsi qu'à 370 nm dans un milieu acide, où absorbe intensément une espèce intermédiaire. Les extinctions ont été enregistrées avec un spectrophotomètre VSU-1 Zeiss connecté à un compensographe Zeiss G1B1. La constante de la vitesse d'ordre deux relevée en milieu alcalin a pour valeur  $(2,75 \pm 0,26) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 20°C.

Les résultats obtenus jusqu'ici montrent une différence essentielle entre le mécanisme d'oxydation du thiosulfate par le permanganate et celui d'oxydation par le chromate.



## CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR HETEROCICLURI (XVIII)

Calculule O.M.H. la unii derivați ai 2-fenil-4-clormetiltiazolului, la 2-anilino-4-clormetil-tiazol și la 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazol\*

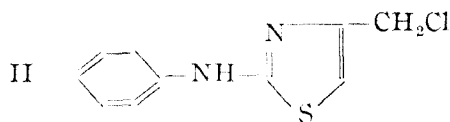
IOAN SCHWARTZ

Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2, 3] s-au prezentat sinteza compușilor de mai jos, cât și comportarea lor chimică. În prezenta lucrare am considerat necesar să întreprindem un studiu chimico-cuantic în vederea completării acestor studii și a corelării datelor experimentale cu cele teoretice.

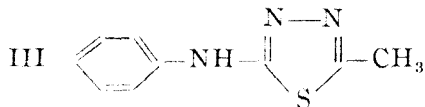


unde  $x = \text{H, CH}_3, \text{Br, NO}_2$   
Ia, Ib, Ic, Id

2-aril-4-clormetil-tiazoli



2-anilino-4-clormetil-tiazol



2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazol

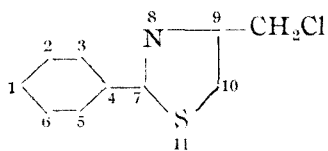
**Metodă de calcul.** Parametrii folosiți au fost în general cei preconizați de Streitwieser [4]. Integralele coulombiene pentru atomii de azot ( $\alpha_N$ ) și sulf ( $\alpha_S$ ), cât și integralele de schimb ale legăturilor C - N ( $\beta_{CN}$ ) și respectiv C - S ( $\beta_{CS}$ ), din ciclu au fost menținute constante.

Ele au fost  $\alpha_N = \alpha_C + 0,5 \beta$ ;  $\alpha_S = \alpha_C$ ;  $\beta_{CC} = \beta_{NC} = \beta$ ;  $\beta_{CS} = 0,8\beta$ .

\* Lucrarea face parte din teza de doctorat, condusă de prof. dr. doc. I. Cădăriu, Catedra de chimie-fizică a Universității „Babeș-Bolyai” Cluj.

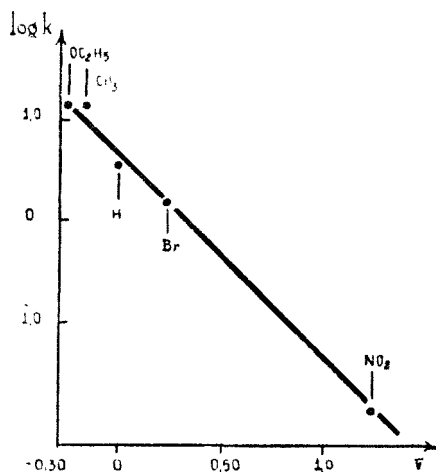
În ceea ce privește radicalul clormetil din poziția 4 tiazol prezent la derivații I II, s-a considerat că acesta exercită o influență inductivă asupra carbonului de care este legat. În consecință pentru integrala coulombiană a atomului de carbon respectiv s-a luat o valoare perturbată cu indicele inductiv auxiliar  $\delta = 1/3$  [5],  $\alpha_{C_4 \text{ tiazol}} = \alpha_C + 0,11 \beta$ .

Pentru derivatul Ia, s-a lucrat cu următorul model



În cazul compusului Ib, se observă o abatere de la liniaritatea relației dintre logaritmul constantelor de viteză (determinat experimental cu ajutorul reacției de bromurare a derivaților I și care are loc în poziția 5 tiazol) și constantele de substituent  $\sigma$  Hammett (fig. 1 și tab. 1).

S-a presupus că ar interveni și un efect de hiperconjugare de care  $\sigma_{CH_3}$  Hammett nu ține cont. S-a studiat în consecință atât un model inductiv cât și unul de hiperconjugare.

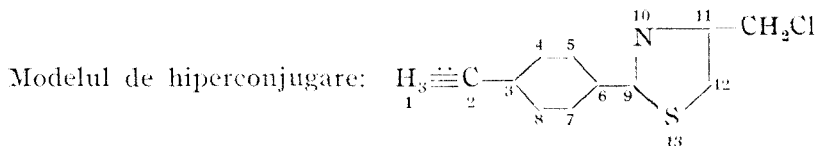
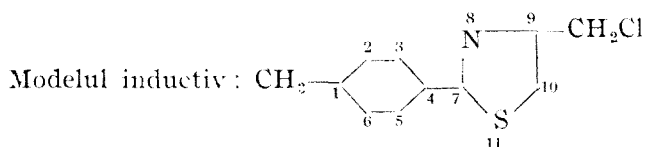


Tabel 1

Corelarea logaritmulor constantelor de viteză cu  $\sigma$  Hammett

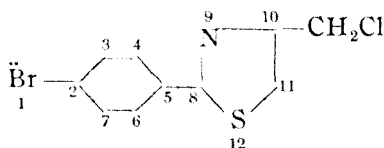
$\rho$	$n$	$r$	$S$
-1,08	4	0,94	0,783

Fig. 1. Logaritmul constantei de viteză de bromurare în funcție de  $\sigma$  Hammett la 35 °C.



$$\alpha_{H_3C} = \alpha_C - 0,5\beta; \alpha_{C_1} = \alpha_C; \alpha_{C_4} = \alpha_C - 0,1\beta; \beta_{H_3C-C} = 3\beta; \beta_{C_1-C} = 0,8 \beta.$$

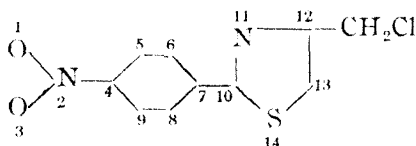
În ceea ce privește derivatul para bromurat Ic, s-a calculat cu un model în care bromul participă la sistemul electronic  $\pi$  cu doi electroni.



$$\alpha_{\text{Br}} = \alpha_{\text{C}} + 1,5\beta$$

$$\beta_{\text{Br}\cdot\text{C}} = 0,3\beta$$

Calcululele O.M.H. privind funcțiunea nitro au mai fost abordate [6]. În cazul nostru am ales următoarul model:



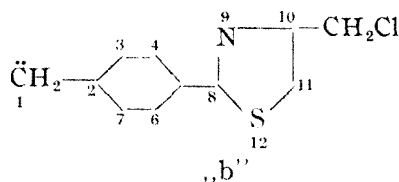
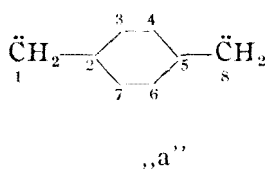
$$\alpha_{\text{O}(1,3)} = \alpha_{\text{C}} + \beta$$

$$\alpha_{\text{N}(2)} = \alpha_{\text{C}} + \beta$$

$$\beta_{\text{O}(1,3)^-\text{N}(2)} = 1,2\beta$$

$$\beta_{\text{N}(2)^-\text{C}(4)} = 0,7\beta$$

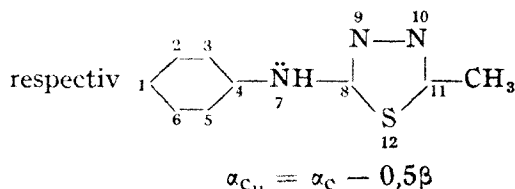
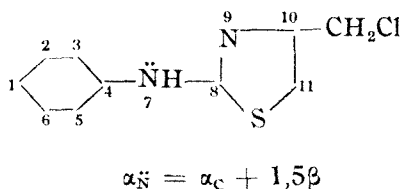
Pentru calcularea constantei de reacție  $\rho$  din ecuația Hammett, s-a lucrat cu următoarele modele:



Conform lucrărilor lui Jaffe [7], există o proporționalitate între variația densității electronice a poziției 11 (modelul b) provocată de perturbarea integralei coulombiene a atomului de carbon 1 și variația densității electronice a poziției 8 (modelul a), produsă de aceeași perturbare. Factorul de proporționalitate este chiar constanta de reacție  $\rho$ .

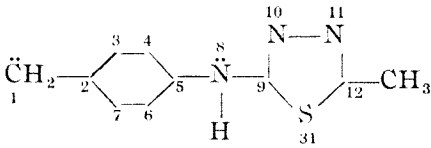
$$\rho = \frac{\Delta q_{11}}{\Delta q_8}$$

Perturbarea constă în folosirea integralei coulombiene  $\alpha_1 = \alpha_{\text{C}} + \beta$ . Horowitz și Zsako [8] au calculat constanta de reacție la un sistem asemănător folosind același model „a”, găsiind că  $\Delta q_8 = -0,025$ . În cazul derivaților II și III s-a lucrat cu următoarele modele:



Cu aceeași metodă [7] aplicată la seria I, s-a calculat valoarea teoretică a constantei de reacție  $\rho$  și pentru seria III, cu un model, „b”.

Toți determinanții seculari au fost rezolvați cu ajutorul mașinilor de calcul DACICC 1 și DACICC 200.



**Rezultate și discuții** Diagramele moleculare ale seriei conținând densități electronice, ordine de legături ( $P_{rs}$ ), indici de valență liberă ( $F_r$ ), indici de superdelocalizare ( $S_r$ ), sînt date în fig. 2—6.

Dacă în cazul diagramei moleculare a substanței Ia (fig. 2) se compară reactivitatea atomului 10 (poziția 5 tiazol) cu cea a poziției para (atomul 1), se observă că indicele de valență liberă arată o reactivitate mai mare a poziției para, în timp ce  $q$  și  $S$  arată o reactivitate mai mare a poziției 5 tiazol. Aceasta ar corobora cu faptul că nitrarea are loc în para iar bromurarea în poziția 5 tiazol.

Se observă că densitățile electronice ale poziției 5 tiazol cresc în ordinea  $-\text{CH}_3$  inductiv  $> -\text{H} > -\text{Br} > -\text{NO}_2 > -\text{CH}_3$  hiperconjugare, în concordanță cu rezultatele experimentale, adică ele variază în același sens cu logaritmul constantelor de viteză

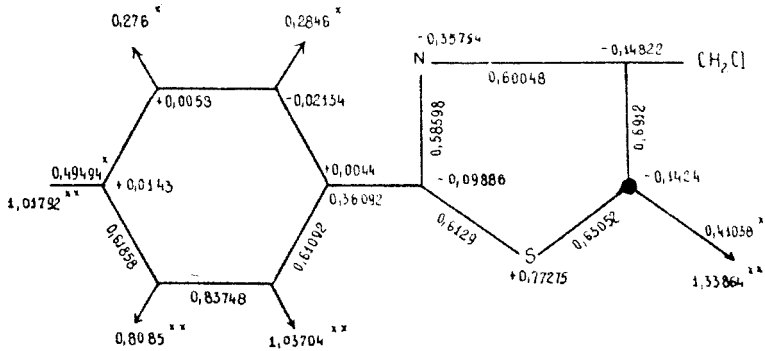


Fig. 2. Diagrama moleculară a 2-fenil-4-clormetilthiazolului, x indicele  $F_r$ ; xx indicele  $S_r$ .

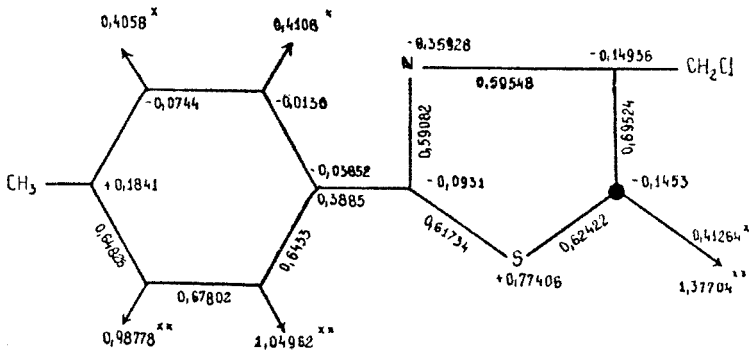


Fig. 3. Diagrama moleculară a 2-p-metil-fenil-4-clormetil-thiazolului, model inductiv.



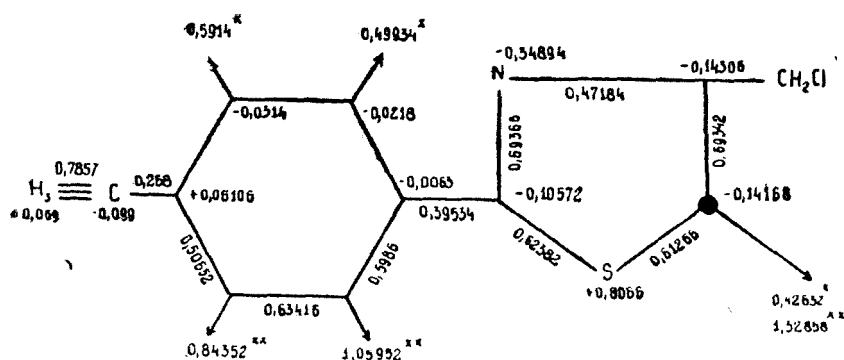


Fig. 4. Diagrama moleculară a 2 p-metil-fenil-4-clormetil-tiazolului, model de hiperconjugare.

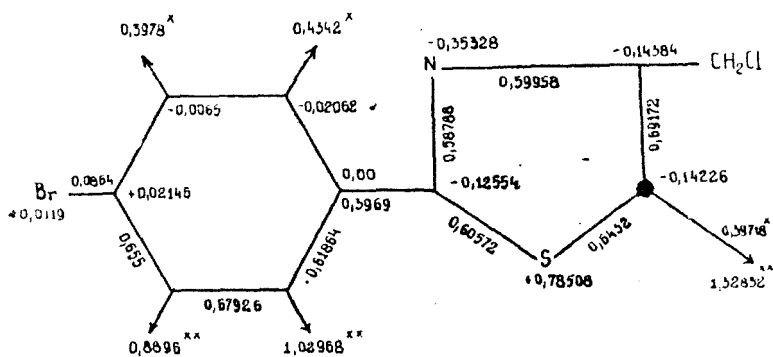


Fig. 5. Diagrama moleculară a 2 p-brom-fenil-4-clormetil-tiazolului.

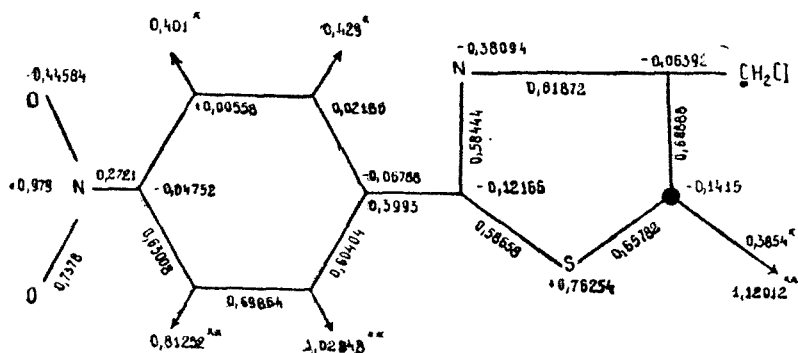


Fig. 6. Diagrama moleculară a 2 p-nitro-fenil-4-clormetil-tiazolului.

determinate în reacția de bromurare (vezi fig. 1). Excepție face doar modelul de hiperconjugare a substanței Ib, care deci nu se poate aplica la acest compus.

În fig. 7 sînt reprezentați indicii  $F_5$  tiazol și respectiv  $S_5$  tiazol, în funcție de logaritmul constantelor de viteză experimentale.

Se remarcă o corelare mai bună a datelor experimentale cu  $S_5$ . Aceasta ar confirma pe mai mulți autori [9, 10] care consideră că indicele  $S_r$  oglindește mai bine reactivitatea unei poziții decît  $F_r$ .

Energiile electronice  $\pi$ , cît și energiile de delocalizare (ED) ale modelelor seriei I, sînt date în tabelul 2.

Tabel 2

Energii  $\pi$  ( $E_\pi$ ) și energii de delocalizarea (ED) ale substanțelor seriei I

E	-X	-H	-CH <sub>3</sub> induc.	-CH <sub>3</sub> hipercon.	-Br	-NO <sub>2</sub>
$E_\pi$		$2(6\alpha + 7,56746\beta)$	$2(6\alpha + 7,33827\beta)$	$2(7\alpha + 10,34828\beta)$	$2(7\alpha + 9,08345\beta)$	$2(8\alpha + 11,56159\beta)$
ED		$1,56746\beta$	$1,33827\beta$	$3,34838\beta$	$2,08345\beta$	$3,36159\beta$

Se obține un rezultat interesant dacã se reprezintă valorile energiilor de delocalizare în funcție de constantele de substituent  $\sigma$  Hammett (fig. 8). Corelația bună ar însemna că constantele  $\sigma$  reflectă bine atît date de reactivitate (vezi figurile 1 și 7) cît și conținutul în energie  $\pi$  a moleculelor.

Concordanța bună dintre valorile teoretice calculate și datele experimentale ne-a determinat să calculăm și valoarea teoretică a constantei  $\rho$ .

Diferența dintre densitatea electronică a poziției 11, modelul b perturbat și neperturbat este:  $\Delta q_{11} = 1,440 - 1,1210 = 0,023$ .

$$\text{Deci } \rho = \frac{\Delta q_{11}}{\Delta q_s} = \frac{0,023}{-0,025} = -0,92.$$

Această valoare este apropiată cu cea experimentală (tabelul 1).

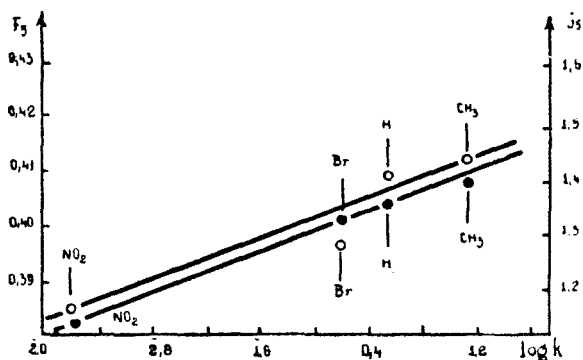


Fig. 7. Corelarea indicilor  $F_5$  tiazol și  $S_5$  tiazol cu logaritmul constantelor de viteză.

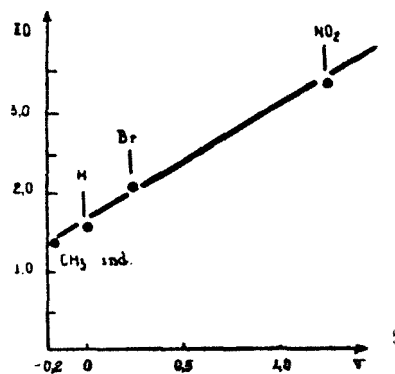


Fig. 8. Corelarea energiilor de delocalizare cu  $\sigma$  Hammett.

Derivații anilino II și III sînt interesați deoarece pot prezenta fenomenul de tautomerie amino-iminică. Pe de altă parte, determinînd constantele de bazicitate pentru compusul II și III [11] am găsit  $pK_{BH^+} = 3,15$  pentru prima substanță și respectiv  $pK_{BH^+} = 2,04$  pentru cea de a doua. În privința protonizării trebuie răs-puns la întrebările : unde are loc protonizarea și de ce derivatul II cu un N endociclic este mai bazic decît III cu doi atomi de azot endociclici.

Diagrama moleculară a compusului II este dată în fig. 9.

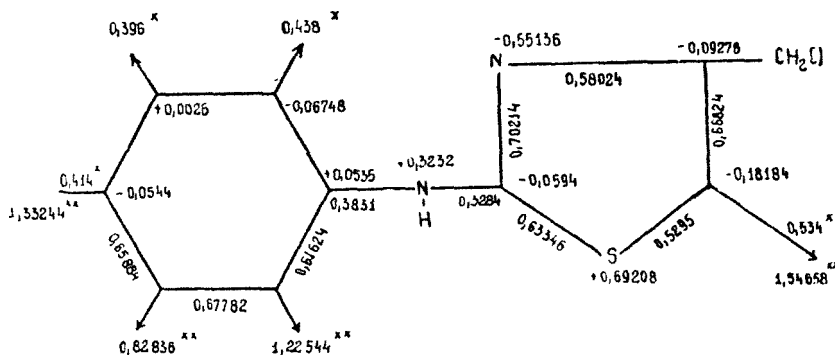


Fig. 9. Diagrama moleculară a 2-anilino-4-clorometil-tiazolului.

Se remarcă următoarele : 1. În comparație cu produsul Ia (diagrama din fig. 2), crește atât reactivitatea poziției 5 tiazol (atomul 11), cît și cea a poziției para (atomul 1), poziția 5 tiazol rămînd cea mai reactivă în acest ansamblu.

2. Azotul aminic avînd o sarcină netă pozitivă, protonizarea nu poate avea loc decît la azotul endociclic.

Diagrama moleculară a compusului III este dată în fig. 10.

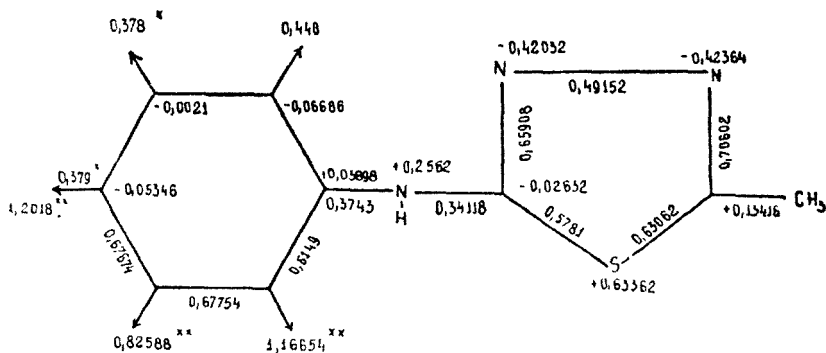


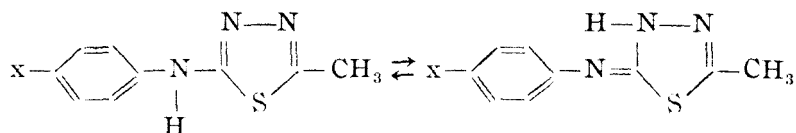
Fig. 10. Diagrama moleculară a 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiazolului.

Se observă că indicele  $S_2$  este mai mic decît  $S_1$  al diagramei moleculei II. Indicele  $F_1$  (para) și respectiv  $F_{2,6}$  (meta) au valori foarte apropiate. Aceste cifre ar arăta că tiadiazolui, datorită prezenței a doi N, este mai electrofil decît tiazolul.

De altfel nitrarea substanței III duce la formarea de izomeri, în amestec fiind prezent și derivatul meta substituit, subliniind caracterul parțial de substituent de gradul II al tiadiazolului.

Densitățile electronice ale atomilor de azot endociclici (diagrama din fig. 10) sînt mai mici decît cea a azotului endociclic al compusului II (fig. 9). S-ar putea explica deci calitativ de ce substanța II este mai bazică decît compusul III.

Într-o lucrare anterioară [12] noi am studiat tautometria amino-iminică în seria 2 px-anilino-5- metil-1,3,4 tiadiazolilor



cu ajutorul constantelor de bazicitate și prin aplicarea ecuației Hammett. S-a constatat că tautometria în soluție alcoolică este puternic deplasată spre forma amino, constanta de reacție  $\rho$  a seriei substanțelor cu tautometrie posibilă este  $-0,6203$ , mult diferită de  $\rho$  a substanțelor cu forma imino fixă,  $-2,026$ .

Am calculat valoarea teoretică a constantei de reacție cu un model aminic

$$\rho = \frac{\Delta q_{10}}{\Delta q_8} = \frac{0,011}{-0,0125} = -0,44$$

Această valoare este în bună concordanță pentru metoda Hückel cu cea experimentală pentru seria substanțelor cu tautometrie posibilă și constituie un argument în plus, pentru preponderența formei amino.

(Intrat în redacție la 14 noiembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Al. Silberg, I. Simiti, și H. Mantsch, Chem. Ber., **94**, 2887 (1961).
2. I. Simiti, M. Farkas și S. Silberg, Chem. Ber., **95**, 2672 (1962);  
I. Simiti și M. Farkas, *Comunicare la Sesiunea științifică I.M.F.*, 1965.
3. I. Simiti, și L. Proinov, Rev. Roumaine Chim., **11**, 429 (1966).
4. A. Streitwieser Jr., *MO Theory for Organic Chemists* J. Wiley and Sons, New-York, 1967.
5. C. Sandorffy, Canad. J. Chem., **36**, 1739 (1958).
6. I. Trotter, Canad. J. Chem., **37**, 905 (1959).
7. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., **20**, 279, 778, 1554 (1952); **21**, 415 (1953); J. Amer. Chem. Soc., **77**, 274 (1955).
8. O. Horowitz și I. Zsako, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), 79 (1968).
9. H. H. Greenwood, J. Chem. Phys., **31**, 552 (1959).
10. S. S. Sung, O. Chalvet și R. Daudel, J. Chem. Phys., **31**, 553 (1959).
11. I. Schwartz, *Teză de doctorat*, Univ. Babeș-Bolyai, 1970.
12. I. Simiti, L. Proinov, I. Schwartz, C. Ionescu, T. Iliescu, Farmacia, **17**, 519 (1969)

## К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ (XVIII).

*Вычисления ОМН у некоторых производных 2-фенил-4 хлорметилтиазола, 2-анилино-4 хлорметилтиазола и 2-анилино-5 метил-1,3,4 тиадиазола*

(Резюме)

Произведены вычисления ОМН для некоторых тиазоловых и 1,3,4 тиадиазоловых производных. В серии 2-[p-x-фенил]-4 хлорметил-тиазола автор соотносит реактивность положения 5 тиазол с показателями свободной валентности и с показателями сверхделокализации и сравнил теоретическое значение реакционной константы  $\rho$  с константой, найденной экспериментально.

Вычислены молекулярные диаграммы 2-амино-4 хлорметилтиазола и 2-анилино-5 метил-1,3,4 тиадиазола.

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE CERTAINS HÉTÉROCYCLES (XVIII)

*Calculs O.M.H. pour les dérivés 2-phényl-4 chlorométhylothiazols, 2 anilino-4 chlorométhyle-thiazol et 2 anilino-5 méthyle-1,2,3 thiadiazol*

(Résumé)

On a effectué des calculs O.M.H. pour certains dérivés thiazoliques et 1, 3, 4 thiadiazoliques. Dans la série 2-[p-x-phényl]-4-chlore-méthyle-thiazol, on a mis en corrélation la réactivité de la position 5 thiazol avec les indices de valence libre et les indices de surdélocalisation, et l'on a comparé la valeur théorique de la constante de réaction  $\rho$  avec la valeur trouvée expérimentalement.

On a calculé enfin les diagrammes moléculaires de 2 anilino-4 chlorométhyle-thiazol et de 2-anilino-5 méthyle-1,3,4 thiadiazol.



# A STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF SOME $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ SYSTEMS IN THE DECOMPOSITION REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE (II)\*

The activity of Systems in Relation with their Acidity

AUGUSTIN POP and LIVIU CORMOS

One of the main steps in the production of phenole and acetone via the "cumene" procedure is the decomposition of cumene hydroperoxide. The industrialised procedure of decomposition uses sulphuric acid as a specific decomposition catalyst. There are more inconveniencies of this procedure: the need of an advanced concentration of the cumene hydroperoxide, the formation of waste by-products beeing the most important.

In order to avoid these inconveniencies more research workers have studied other decomposition procedures, using especially solid catalysts.

Thus, ion exchange resins [1-10], the natural occurring silicates [11-14] and the silica gel [15] have been experimented. Recently some synthetic aluminosilicates systems have been investigated [14, 16, 17].

In a previous paper [16] the authors have made a preliminary study on the decomposition of cumene hydroperoxide finding a maximum activity of the aluminosilicates in the case of a 30-35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, which is in accordance with the literature data [18, 19] where a maximum activity of these systems is reported in cracking reactions. *T r a m b o u s e* [18] has shown that in the cracking reactions, the activity of mixed synthetic gels is tightly dependent on their total acidity.

In the decomposition reaction of cumene hydroperoxide on solids, the correlation between experimental data and the surface acidity of the solid has not been up to now a permanent preoccupation of the research workers. Only *L e s z c z y n s k i* [14] has determined, at some of the systems used the total acidity by KOH titration without reposting any conclusion and its role in the process.

In the this paper the authors decided on a systematic study of the acidity effect in the above mentioned model reaction. In this respect the variation of the total acidity, the variation of the protonic and non-protonic acidity as well as the specific surface of the systems are studied as a function of their composition and their previous thermal treatment. A correlation of these data with the kinetic of the decomposition process is attempted.

\* Presented at the 2<sup>nd</sup> Republican Conference of Physical Chemistry, Bucharest 1-4 September 1970.

**Experimental Method.** The aluminosilica gels were synthesised by coprecipitation ammonium carbonate media from a mixture of 3% silicic acid and a 30% solution aluminium nitrate. The obtained gels were firstly dried at 105°C and afterwards submitted to thermal treatment.

The catalytic activity of these systems was determined by conducting the decomposition reaction of the cumene hydroperoxide in their presence, after a static method already presented by the authors [16]. The conversions obtained after 100 minutes contact upon different aluminosilica gels thermally treated for 3 hours at 580°C, are presented in table I. Our experiences confirm the previous data already presented by different authors [16, 18, 19] that the most active is that which contains cca. 33,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Table 1

Sample	Composition % g			Calcination loss, %	% Conversion at:		Total acidity mval/g	Specific surface, $\text{m}^2$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		30°C	40°C		
1	100,00	0,00	0,00	—	15,92	21,42	0,00	420,00
2	86,85	0,28	5,25	7,62	26,15	33,20	1,30	392,42
3	81,20	0,17	10,11	8,52	54,05	60,10	1,63	390,05
4	69,88	0,22	20,67	9,23	77,13	84,24	1,75	334,16
5	58,55	0,37	33,58	7,50	86,61	93,84	1,98	314,20
6	44,10	0,24	42,79	12,87	80,45	87,42	1,02	302,40
7	13,39	0,31	75,27	11,03	66,12	71,81	0,87	298,15
8	0,00	0,00	100,00	—	0,98	1,14	0,48	251,00

In the table the total acidity of the systems are also presented. It can be seen that the maximum total acidity is met at the same system with 33,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Starting from the general data presented in table I the properties of the most active system (system nr. 5) have been studied as a function of their thermal treatment.

In order to establish the time needed for the heating at different temperatures, the modification of the protonic acidity with the isothermic heating time of the system. This experience has shown, as it results from fig. 1, that a 3 hours heating time is sufficient to obtain constant and reproducible values for the superficial properties of the solid.

It follows that the heating of the system at different temperatures has been made, in all instances for 3 hours, after which the decomposition of cumene hydroperoxyde was studied by contacting with the respective system.

The superficial acidity of the solid was determined by the following methods:

— The total acidity was titrated with *n*-butylamine in the presence of 4-dimethyl-azobenzene or of *o*-nitroaniline [20–24], as well as by titration with sodium methoxide in the presence of *o*-nitraniline [25].

— The protonic acidity was titrated with *n*-butylamine in the presence of triphenylcarbinol [26] as well as by ionic exchange with ammonium acetate, using *o*-nitroaniline as indicator and the potentiometric indication [23, 27–29].

— The non-protonic acidity by measuring the chemisorbed quantity of 1,4-dioxane or of ethylacetate [30]. The results are presented in table 2.

**Results and discussions.** From the table 2 data it results that the total acidity of the system differs from a method of determination to the other by as much as  $\pm 2\%$ ; we consider this to be in the limits of admitted analytical errors. It is to be noted that the values obtained by titration with sodium methoxide are somewhat higher than in the case of other methods. This can be explained by the higher basicity of

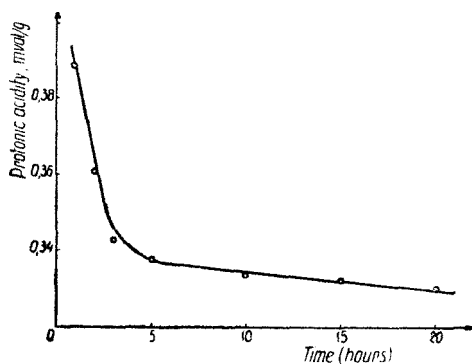


Fig. 1. Variation of protonic acidity as function of heating time.



Table 2

Experiment no.	Previous thermal treatment °C	Total acidity mval/g					Protonic acidity mval/g			Non protonic acidity mval/g	Specific surface m <sup>2</sup>	Total acidity mval/m <sup>2</sup>
		with n-butyl amine		with potassium methoxide	mean of 3 determinations	sum of column 9 + 10	ammonium acetate	n-butylamine				
		butter yellow	o-nitroaniline									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	
1	200	1,683	1,722	1,762	1,722	1,592	1,582	1,602	—	—	—	
2	300	1,883	1,935	1,964	1,927	1,925	1,203	1,270	0,665	336,14	0,00195	
3	350	1,936	1,967	1,995	1,956	1,988	1,024	1,058	0,930	335,28	0,00360	
4	420	1,927	1,928	2,023	1,976	1,999	0,735	0,799	1,200	334,30	0,00400	
5	500	1,933	1,999	2,068	2,016	1,989	0,628	0,650	1,339	335,44	0,00550	
6	580	2,001	2,054	2,089	2,048	2,061	0,369	0,361	1,700	330,24	0,00530	
7	650	2,002	2,034	2,056	2,036	2,026	0,245	0,256	1,770	330,00	0,00570	
8	700	1,982	2,011	2,034	2,009	1,997	0,155	0,172	1,825	315,72	0,00580	
9	800	0,872	0,911	0,982	0,922	0,883	0,022	0,055	0,828	245,00	0,00338	
10	1000	—	—	0,097	—	—	—	—	—	39,50	—	

CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ion as compared to the amines. The total acidity in the 350°–700°C temperature range remains constant with differences of maximum ± 2% against the mean value, which confirms the literature data [18], as it can be seen in fig. 2. At thermal treatments below 350°C the total acidity is not completely evinced owing to the hydration of active centers. At treatments over 700°C the total acidity drops owing to the sintering of the solid and consequently to the disappearance of active centers. These results are correlated, as it can be seen in the table, with the variation of specific surface, which suddenly drops by heating the system over 700°C.

The protonic acidity, as expected, drops with the growth of the heating temperatures of the systems and with the loss of water from the system. By heating at 200°C the system shows almost exclusively protonic acidity.

The variation of non-protonic acidity is a consequence of the change protonic acidity against the constant total acidity, so that the sum of both acidities separately measured is in good agreement with the total acidity experimentally determined, with differences which do not surpass ± 2% (column 7 in table 2).

Fig. 3 presents the variation of nonprotonic acidity against the heating temperature, for system 5 in table I.

The stepwise growth of non-protonic acidity is made with the decrease of protonic acidity, the total acidity being constant, as

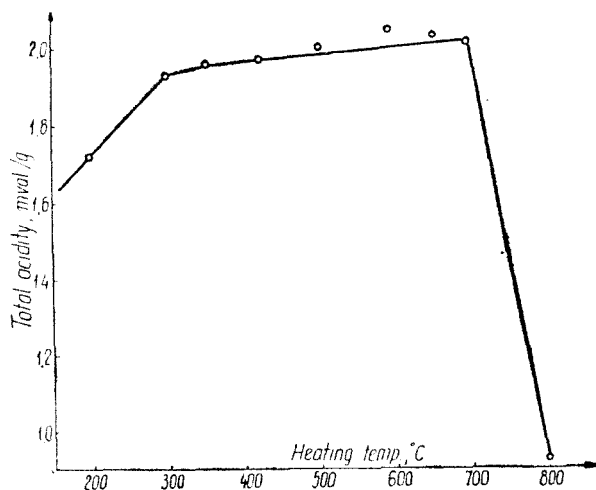


Fig. 2. Variation of total acidity as function of heating temperature.

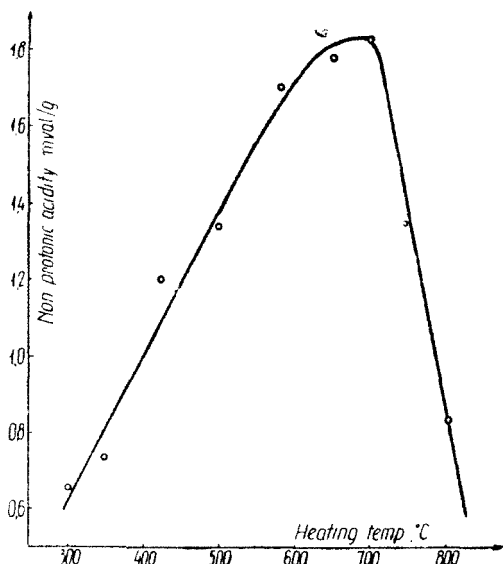


Fig. 3. Variation of nonprotonic acidity as function of heating temperature.

constant has almost a linear growth up to non protonic acidities of 1,700 mval. This acidity corresponds to a thermal treatment at 580°, where the representative curve has a peak and when there is a maximum conversion, as shown in fig. 5.

The decrease of the rate constant from the value  $5,220 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  corresponding to the nonprotonic acidity of 1,700 mval/g, despite the fact this acidity increases can be explained as follows. The maximum of catalytic activity ( $k = 5,220 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) of the solid system corresponds to a thermal treatment of 580°.

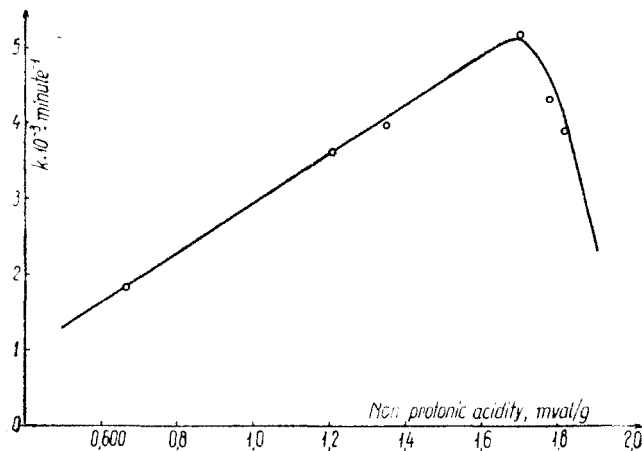


Fig. 4. Rate constant as function of nonprotonic acidity.

already shown. The curve has a peak which corresponds to 700°C, after which it suddenly drops, in agreement with the variation of total acidity, owing also to the sintering and to the corresponding disappearance of active centers.

The kinetic study of the process has verified a first order kinetic with a statistical variation between 0,980—1,120, confirming literature data [13, 16] regarding the decomposition of cumene hydroperoxide in heterogenous catalysis.

The energy of activation of the process determined from kinetic data is about 10,4 kcal/mole.

Fig. 4. presents the correlation between the variation of non-protonic acidity and the variation of the rate determined at 30°C. Both values are reported to the mass unit of catalyst. This correlation is made for the same system with maximum activity.

The diagram shows that with the increase of nonprotonic acidity the rate increases. The thermal treatments at higher temperatures determines higher nonprotonic acidities, in the framework of a constant total acidity, but provokes a closure of the pores in the solid. This constitutes a steric hindrance more and more relevant for the contact with cumene hydroperoxide molecules, which have a relatively higher volume, and which can be made only with a little part of the non protonic acidic sites.

**Conclusions.** 1. The decomposition of cumene hy-

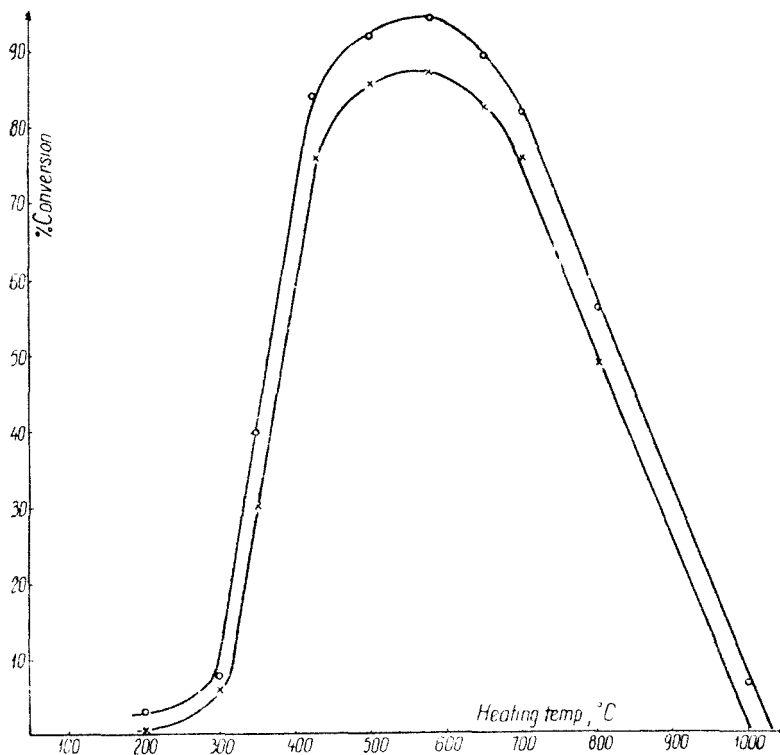


Fig. 5. Conversion as function of heating temperature of the system.  
a. For 30°C temperature, b. For 40°C temperature.

droperoxide on synthetic aluminosilica gels studied, is produced by the non protonic acidity.

2. The catalytic activity in this process is proportional to the non protonic acidity of the system.

3. The protonic acidity of the system has minor catalytic effects. In our experiences the system which has an exclusively protonic acidity of 1,684 mval/g (System nr. 1 in table 2) provokes a conversion of 3,08% while the system with nonprotonic acidity of 1,700 mval/g (Sistem 6 in table 2) produces a conversion of 93,84% in the same experimental conditions.

It results that it is necessary to revise the already proposed mechanism of this process, which generally accepts that the catalytic activity is due to the protonic acidity, that is to the hydrogen more or less mobile, linked to a superficial oxygen atom of the solid system.

(Received November 23, 1970)

#### REFERENCES

1. O. A. Kolmakov, I. A. Miashnikova, M. A. Barembaum, N. A. Golitsina and I. I. Izmailova, *Trudi po Khim. i Khim. Tehnol.*, **3**, 701 (1958).
2. O. A. Kolmakov, I. A. Miashnikova, M. A. Barembaum, N. A. Golitsina and I. I. Izmailova, *Trudi po Khim. i Khim. Tehnol.*, **3**, 44 (1958).

3. V. Ia. Jablokov, A. V. Shushunov and O. A. Kolmakov, Trudi po Khim. i Khim. Tehnol., **1**, 24 (1959).
4. G. A. Razuvaev, V. A. Shushunov and V. A. Sokolov, Doklady Akad. Nauk SSSR, **139**, 1128 (1961).
5. V. A. Shushunov, V. A. Yablokov and N. A. Yablokova, Trudi po Khim. i Khim. Tehnol., **4**, 449 (1961).
6. I. Vodnár, Rev. Chimie, **21**, 549 (1970).
7. A. Teichert, Z. Leszczynski and H. Radoniewicz, Przemysl. Chem., **37**, 98 (1958).
8. A. Teichert, Z. Leszczynski and H. Radoniewicz, Pat. Pol., 42.393, 30 sept. 1959, Chem. Abstr., **55**, 7357 f (1961).
9. I. Vodnár, G. J. Kulcsár, E. Toth and C. Pleșa, Rev. Chimie, **19**, 120 (1968).
10. I. Vodnár, Rev. Chimie, **19**, 533 (1968).
11. Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, Pat. Brit., 724.009, 16 febr. 1955, Chem. Abstr., **50**, 4214 b (1956).
12. H. Sodomán, B. Hauschulz and M. Hanke, Pat. Ger. 1.136.713, 20 sept. 1962, Chem. Abstr., **58**, 4471 c (1963).
13. S. Carra, Chimica e Industria, **45**, 1087 (1963).
14. Z. Leszczynski, Przemysl. Chem., **44**, 488 (1965).
15. P. V. Kucher and V. A. Soroka, Zhur. Priklad. Khim., **34**, 1753 (1961).
16. A. Pop., P. Kröbl, L. Cormoș and Gh., Lengyel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **2**, 89 (1967).
17. E. L. Pollitzer, J. J. Louwar and G. J. Illingworth Pat. U.S., 3.305.590, 21 febr. 1967, Chem. Abstr., **67**, 2881 v (1967).
18. I. Trambouze, L. Morgues and M. Perren, J. Chim. phys., **51**, 723 (1954).
19. K. V. Topcîeva and J. F. Moskowskaia, Doklady Akad. Nauk SSSR, **123**, 891 (1958).
20. H. Benesi, J. Phys. Chem., **61**, 970 (1957).
21. H. Benesi, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5490 (1956).
22. O. Johnson, J. Phys. Chem., **59**, 1827 (1955).
23. V. C. F. Holm, G. C. Bailey and A. Clerk, J. Phys. Chem., **63**, 129 (1959).
24. Tamelle, Disc. Faraday Soc., **3**, 270 (1950).
25. E. Münzing, H. Blume and H. Rost, Z. Chimie, **1**, 257 (1961).
26. A. E. Hirschler, J. Catalysis, **2**, 428 (1963).
27. K. A. Maehl, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 24 (1940). Chem. Abstr., **34**, 1790<sup>2</sup> (1940).
28. C. J. Plank, Analyt. Chem., **24**, 1304 (1952).
29. E. Kaberstein, Z. Electrochem., **64**, 906 (1960).
30. I. Trambouze, L. Morgues and M. Perren, Compt. rend., **1951**, 233, p. 648.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ACTIVITĂȚII CATALITICE A UNOR SISTEME  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ÎN REACȚIA DE DESCOMPUNERE A HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN

II. Activitatea sistemelor în funcție de aciditatea acestora

(Rezumat)

Autorii studiază descompunerea hidroperoxidului de cumen pe sistemele  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . În lucrare se urmărește activitatea catalitică a acestor sisteme în funcție de compoziția și aciditatea lor. Se fac corelări între activitatea catalitică în procesul studiat și aciditatea totală, precum și aciditatea protonică și neprotonică. Se corelează aciditatea totală, cât și formele separate de aciditate, cu compoziția sistemelor oxidice și cu tratamentul termic al acestora. Se deduce că în reacția studiată efectul catalitic al acidității neprotonice (Lewis) este predominant.

Lucrarea cuprinde și un studiu comparativ al unor metode de determinare a acidității superficiale a corpului solid.

К ИЗУЧЕНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ  
 $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА (II)

*Деятельность систем в зависимости от их кислотности*

(Резюме)

Авторы изучают разложение гидроперекиси кумола на системах  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В статье прослеживается каталитическая деятельность этих систем в зависимости от их состава и кислотности.

Проводятся корреляции между каталитической деятельностью в изученном процессе и общей кислотностью, а также и протонной и непротонной кислотностью. Общая кислотность и отдельные формы кислотности соотнесены с составом оксидных систем и с их термической обработкой. Сделан вывод, что в изученной реакции каталитический эффект непротонной кислотности (Lewis) является преобладающим.

Работа содержит и сравнительное исследование некоторых методов определения поверхностной кислотности твердого тела.



# VOLTAMETRIA CICLICĂ A SISTEMULUI Fe(III)/Fe(II) PE ELECTROZI DE PLATINĂ PRETRATAȚI

L. KÉKEDY, F. MAKKAY și G. S. WAGNER

Utilizarea pe scară largă a electrozilor solizi în electrochimie a relevat proprietățile specifice ale acestora, determinînd dezvoltarea unei ramuri aparte a electrochimiei, electrochimia pe suprafețe solide [1]. Un aspect particular al electrozilor solizi îl constituie faptul că procesele de electrod decurg cu viteze diferite în funcție de starea suprafeței, electrozii respectivi avînd o comportare care depinde de istoric și de pretratament. Observațiile sînt numeroase, mai ales în legătură cu platina [2, 3].

Reversibilitatea diferită a cuplului  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  pe platină în funcție de pretratament a fost semnalată de mai mulți autori. K o l t h o f f și N i g h t i n g a l e [4] au observat că sistemul este mai reversibil pe un electrod oxidat decît pe unul neoxidat. După B a k e r și M a c N e v i n [5] oxidarea ionului feros este inhibată de filmul de oxid de pe suprafața electrodului. W i j n e n și S m i t [6] au constatat că densitatea curentului de schimb,  $i_0$ , descrește în timp, atribuind fenomenul unor schimbări în starea suprafeței electrodului (oxidare sau adsorbție). Freccarea electrodului a avut efect similar. A n s o n [7] în contradicție cu alți cercetători, a observat că stratul de oxid diminuează reversibilitatea sistemului redox Fe(III)/Fe(II). Contradicția o explică prin faptul că în mediu clorhidric oxidul de platină este redus repede de ionii de  $Fe^{2+}$ , pe cînd în mediu de  $HClO_4$  reducerea este lentă. Ca atare, autorii care au avut un mediu clorhidric au lucrat cu un electrod redus, și creșterea reversibilității observate se datorește platinei proaspăt redusă. Anson, lucrînd în mediu perchloric și-a păstrat filmul de oxid pe electrod care era de fapt cauza descreșterii reversibilității observate. Prezenții autori, studiind aplicațiile analitice ale efectului de pretratament [8, 9] și lucrînd în mediu sulfuric, au observat de asemenea creșterea reversibilității sistemului pe suprafețe oxidate. Aplicînd o gamă mai largă de pretratamente, au determinat și parametrii cinetici ai reacției de electrod în funcție de pretratament [10], relevîndu-se efectul pozitiv în special al calcinării, precum și inhibarea procesului de către ionii de  $I^-$  adsorbiți. Continuînd studiul efectului de pretratament, în lucrarea de față se expun rezultatele privind voltametria ciclică a sistemului Fe(III)/Fe(II) cu electrozi de platină pretratați.

## Partea experimentală

S-a aplicat un baleiaj de potențial triunghiular, simetric, între 0,0 volți și 0,80 volți față de E.S.C., înregistrîndu-se variațiile corespunzătoare ale curentului. Viteza de baleiaj fiind redusă (25 mV/s), sensul baleiajului a fost inversat manual. Baleiajul de tensiune a fost luat de la un polarograf (Radelkis OH 102), curentul fiind înregistrat tot cu ajutorul acestui instrument. Electrodul de lucru a fost un fir

de platină avind o lungime de 1 cm și o suprafață geometrică aparentă de 0,094 cm<sup>2</sup>. Drept electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel saturat, fiind legat de celula de electroliză convențională printr-o punte de sare. Soluțiile de Fe(III) și Fe(II) ambele de 10<sup>-3</sup> mol/l, precum și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizate, s-au preparat din reactivi puri și apă tridistilată. Celula a fost termostată la 25 ± 0,1°C. Înaintea fiecărei experiențe s-a barbotat prin celulă azot purificat, timp de 10 minute. Electrobului de lucru i s-au aplicat pretratamentele descrise anterior [2].

## Rezultate, discuții

Voltamogramele ciclice ale sistemului Fe(III)/Fe(II) pe electrozi reduși sînt redete în figura 1. Din inspecția voltamogramelor se poate stabili că procesul electrochimic în general nu este favorizat de suprafețele reduse; cu cît electrodul a fost redus mai energic, cu atît curbele apar mai turtite. Este de remarcă faptul că procesul anodic, oxidarea Fe(II), este inhibat de ionii de Fe<sup>2+</sup> adsorbiți pe suprafața electrodului. Pe suprafețe oxidate sistemul devine mai reversibil. Voltamogramele însă nu arată diferențe semnificative în funcție de agentul de oxidare utilizat, ele fiind similare celor redete în fig. 2. Adsorbția acidului azotic pe electrod, reduce viteza procesului anodic. Efectul de pasivare a ionului de I<sup>-</sup> adsorbit, semnalat și în lucrările noastre anterioare [2, 8, 9, 10, 11], se remarcă și pe voltamogramele ciclice (fig. 3), obținute cu electrozi tratați cu KI (electrod gol, liber de oxid și de platină fin divizată). Adsorbția ionului de I<sup>-</sup> inhibă atît procesul anodic, cît și cel catodic (curba 1, fig. 3). Acest electrod poate fi reactivat, cel puțin în parte, prin oxidare electrochimică ulterioară (curba 2, fig. 3), procesul de reducere a ionilor de Fe<sup>3+</sup> devenind mai rapid. Procesul anodic rămîne însă în continuare lent. Foarte probabil, reactivarea constă în oxidarea ionilor de I<sup>-</sup> adsorbiți confirmat și prin faptul că electrodul pasivat cu KI nu se reactivează prin reducere electrochimică. Suprafețele cele mai active se obțin prin calcinarea electrodului (fig. 4). Un tratament oxidativ ulterior încă mărește puțin valoarea curenților observați, probabil, prin îndepărtarea unor impurități de pe suprafața electrodului (curba 2, fig. 4). Acest electrod foarte activ se dezactivează complet dacă este scufundat în KI (curba 3, fig. 4).

Din datele experimentale, concretizate în fig. 1—4, se pot trage și concluzii semicantitative privind efectul pretratamentului asupra procesului de electrod studiat. Este știut că valoarea curenului de vîrf ( $i_p$ ) de pe voltamograma ciclică în cazul proceselor reversibile și a difuziunii lineare, este redată de ecuația:

$$i_p = kAn^{3/2}D^{1/2}Cv^{1/2} \quad (1)$$

dedusă prima dată de Randles și Sevcik, mai recent de Matsuda și Ayabe [12]. Relația (1) este valabilă atît pentru curenul catodic, cît și pentru cel anodic.  $A$  este suprafața electrodului,  $v$  viteza de baleiaj, restul notațiilor au semnificația obișnuită. Dacă  $D_o = D_R$ , avem  $i_p^{\text{cat}} = i_p^{\text{an}}$ . Curenul fiind proporțional cu suprafața electrodului, tratamentul va avea influență asupra valorii lui  $i_p$  prin acest parametru, pe lângă efectul catalitic pe care îl exercită suprafața solidă asupra vitezei transferului de sarcină. Acest efect se reflectă și în valoarea potențialului de vîrf (catodic) exprimat prin relația [13]:

$$E_p = E_{v_2} - 1,1RT/nF = E_{v_2} - 0,028/n \quad (2)$$

Relația fiind valabilă și pentru un proces anodic (în acest caz în loc de semnul minus vom avea semnul plus), urmează că în cazul unui proces reversibil diferența între potențialul de vîrf anodic și catodic va fi:

$$\Delta E = E_p^{\text{an}} - E_p^{\text{cat}} = 0,056/n \text{ volți} \quad (3)$$



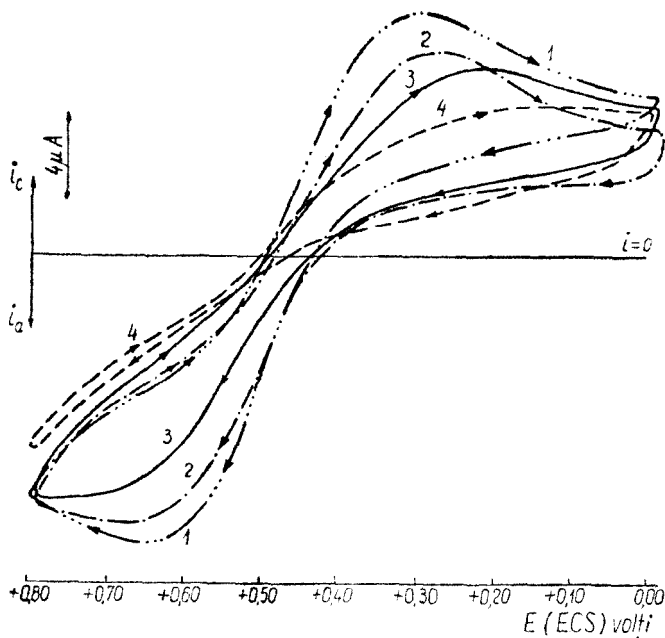


Fig. 1. Voltamogramele ciclice ale sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $10^{-3}$  mol/l; 1:1, în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 n) pe electrozi reduși. 1. redus la 0,0 volți față de E.S.C.; 2. redus la -200 mV; 3. redus la -300 mV; 4. redus cu sare feroasă.

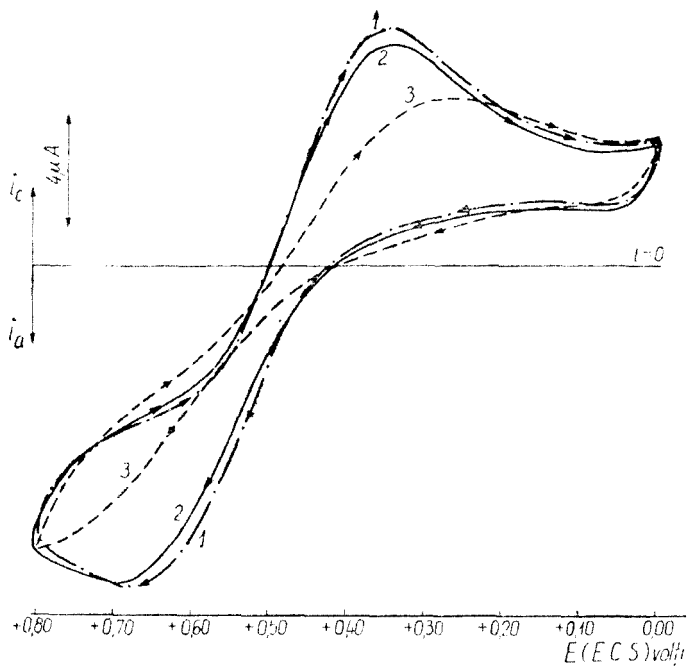


Fig. 2. Voltamogrammele ciclice ale sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pe electrozi oxidați. 1. oxidat la +1500 mV față de E.S.C.; 2. oxidat cu acid cronic; 3. oxidat cu  $\text{HNO}_3$  conc.

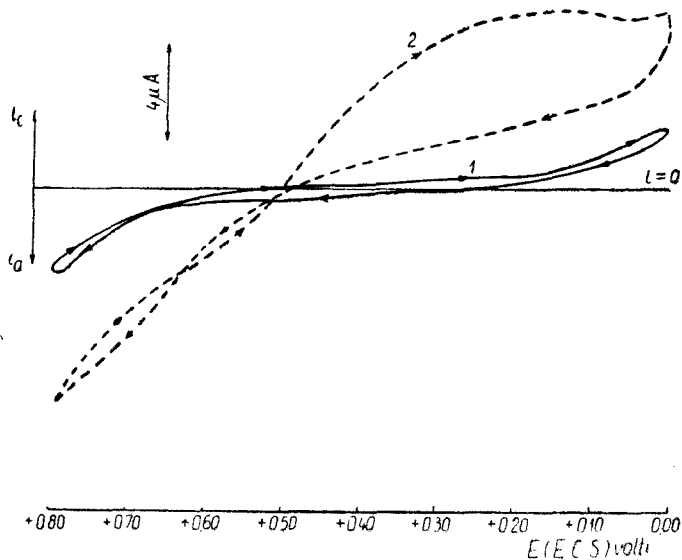


Fig. 3. Voltamogramele ciclice ale sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pe electrod gol. 1. electrod gol (tratut cu KI); 2. electrod gol, apoi oxidat la + 1200 mV.

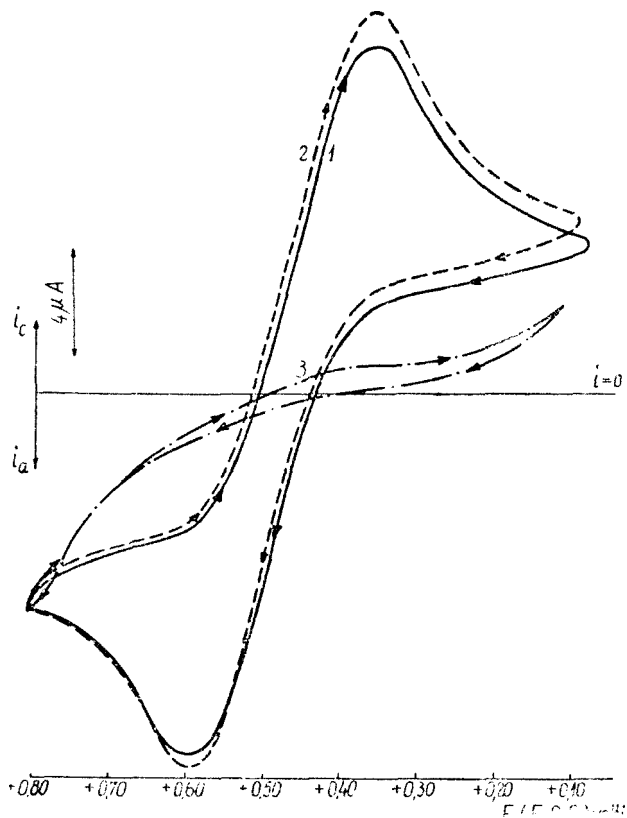


Fig. 4. Voltamogramele ciclice ale sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pe electrod calcinat. 1. calcinat; 2. calcinat, apoi oxidat cu  $\text{HNO}_3$ ; 3. calcinat și tratat cu KI 1%.

Valoarea lui  $\Delta E$  este un indiciu pentru reversibilitatea sistemului. Cu descreșterea reversibilității această diferență crește, domeniul de potențiale ale procesului anodic îndepărtându-se din ce în ce mai mult de cel catodic. Datele privind sistemul nostru, în condițiile studiate sînt totalizate în tabelul 1. Din datele tabelului se poate vedea că valoarea curenților de vîrf este influențată semnificativ de pretratament, obținînd curenți mai mari pe suprafața oxidată, decît pe cea redusă. Calcinarea are un efect de exaltare, iar KI reduce simțitor valoarea curentului (electrod gol). Pe baza valorilor lui  $\Delta E$  din tabel, sistemul studiat se poate considera cvasi-reversibil, în concordanță cu datele din literatură [14]. Și în lumina acestor date reversibilitatea este maximă pe un electrod calcinat, și este minimă pe un electrod care conține ioni de  $I^-$  adsorbiți pe suprafață.

Tabel 1

Pretratamentul aplicat	$i_p^{cat}$ $\mu A$	$i_p^{an}$ $\mu A$	$E_p^{cat}$ V	$E_p^{an}$ V	$E_p^{an} - E_p^{cat}$ V
Reducere cu $FeSO_4$	6,00	8,00	0,150	0,800	0,650
„ la $-0,3$ V	7,84	10,16	0,215	0,753	0,520
„ la $-0,2$ V	8,56	11,12	0,277	0,687	0,410
„ la $0,0$ V	10,24	11,84	0,310	0,655	0,345
Oxidare la $+1,2$ V	6,10	11,84	0,250	0,800	0,550
„ la $+1,5$ V	9,76	13,36	0,345	0,672	0,327
„ cu $H_2CrO_4$	9,36	13,12	0,335	0,685	0,350
„ cu $KMnO_4$	8,80	11,60	0,300	0,720	0,420
„ cu $HNO_3$ conc.	6,96	11,92	0,260	0,800	0,540
Gol	2,40	3,60	0,000	0,800	0,800
Gol + oxidat la $+1,2$ V	7,20	8,96	0,115	0,800	0,685
Gol + oxidat la $+1,5$ V	8,00	11,68	0,320	0,730	0,410
Gol + redus la $-0,3$ V	4,97	7,20	0,010	0,790	0,800
Calcinare	14,64	15,72	0,353	0,585	0,232
Calcinare + oxidat cu $HNO_3$	16,00	15,76	0,353	0,590	0,237
Calcinare + oxidat la $+1,2$ V	14,72	14,64	0,335	0,620	0,285
Calcinare + oxidat la $+1,5$ V	12,74	15,52	0,380	0,610	0,230
Calcinare + redus la $-0,3$ V	10,80	13,36	0,340	0,620	0,280
Calcinare + tratat cu KI	4,00	9,20	0,100	0,800	0,700

Datele obținute au utilitate analitică permițînd realizarea unor suprafețe de platină pe care sistemul  $Fe(III)/Fe(II)$  este fie cvasi-reversibil, fie complet ireversibil. Existența unor asemenea electrozi este baza indicării bipotențiometrice la curent zero a titrărilor în care participă sistemul redox studiat [9].

(Intrat în redacție la 26 noiembrie 1970)

## BIBLIOGRAFIE

1. Ralph N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, New York, Marcel Dekker Inc., 1969.
2. L. Kékedy și F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 739 (1968).
3. S. Gilman, *The Anodic Film on Platinum Electrodes*, in A. J. Bard editor, *Electroanalytical Chemistry*, vol. II, London, New York, Edward Arnold și Marcel Dekker Inc., 1967, p. 111.
4. I. M. Kolthoff și E. R. Nightingale, *Analyt. Chim. Acta.*, **17**, 329 (1957).
5. B. Barker și W. Mac Nevin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1476 (1953).
6. M. D. Wijnen și W. M. Smit, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 289 (1960).
7. P. C. Anson, *Analyt. Chem.*, **33**, 934, și 939 (1961).
8. L. Kékedy și F. Makkay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14**, (2), 95 (1969).
9. L. Kékedy și F. Makkay, *Talanta*, **16**, 1212 (1969).
10. L. Kékedy și F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim* **16**, 221 (1971).
11. L. Kékedy și F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim* **14**, 605 (1969).
12. H. Matsuda și Y. Ayabe, *Z. Electrochem.*, **59**, 494 (1955).
13. W. T. de Vries și E. van Dalen, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 490 (1963).
14. Z. Galus, H. Y. Lee și R. N. Adams, *J. Electroanalyt. Chem.*, **5**, 17 (1963).

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМЕТРИЯ СИСТЕМЫ Fe(III)/Fe(II) НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО  
ОБРАБОТАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

(Резюме)

Изучается эффект предварительной обработки платиновых электродов на электрохимическое поведение системы Fe(III)/Fe(II), используя циклическую вольтаметрию с продувкой линейного потенциала.

Из экспериментальных данных делаются полуколичественные выводы, сопоставляя значение пиковых токов, соответственно значение катодных и анодных пиковых потенциалов.

Полученные данные позволяют осуществление платиновых поверхностей, на которых обратимость системы Fe(III)/Fe(II) является различной. Существование подобных электродов является основой бипотенциметрического указания при нулевом токе,— введенного авторами [9], — титрований, в которых участвует изученная редоксная система.

CYCLIC VOLTAMMETRY OF Fe(III)/Fe(II) SYSTEM USING PRETREATED PLATINUM  
ELECTRODES

(Summary)

The effect of pretreatment of platinum indicator electrodes on the electrochemical behaviour of the Fe(III)/Fe(II) redox system has been investigated using linear sweep cyclic voltammetry.

Semiquantitative conclusions are drawn comparing anodic and cathodic peak currents and peak potentials respectively. The data obtained enables us to prepare different platinum surfaces on which the reversibility of the Fe(III)/Fe(II) varies with pretreatment.

The new zero-current bipotentiometric indication technique developed by the authors [9] is based on the availability of such electrodes concerning the redox system investigated.

# ÜBER $\alpha$ -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXXI)

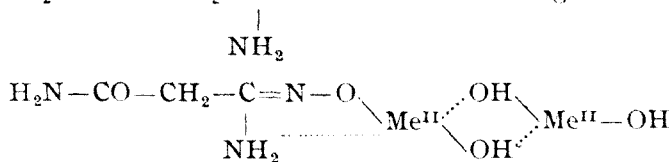
## Amperometrische Titration des Kupfers mit Diaminoglyoxim

FRANCISC MÁNOK, CSABA VÁRHELYI und ANDREI BENKÓ

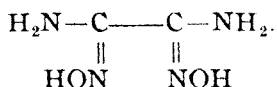
Die  $\alpha$ -Dioxime bilden schwer lösliche Chelate mit Nickel (II), Palladium (II) und Platin (II) und sind daher für die quantitative Bestimmung dieser Metalle sehr geeignet. Neben den vielen gravimetrischen und kolorimetrischen Methoden wurden auch amperometrische Methoden für die Bestimmung der oben-erwähnten Metalle ausgearbeitet. Das Nickel wurde in einer ammoniakalischen Ammoniumchlorid-Pufferlösung mit Dimethylglyoxim [1, 2], Diaminoglyoxim [3], mit 1,2-Cyclohexandiondioxim [4], bzw. mit Furyldioxim [5] amperometrisch um  $-1,6 - 1,8$  Volt bestimmt. Die amperometrischen Kurven haben in allen Fällen eine V-Form. Für die amperometrische Bestimmung des Palladiums verwendet man eine neutrale oder schwach saure Stammlösung. Das Palladium wurde in  $0,1$  n  $KNO_3$  oder  $NaNO_3$  in Anwesenheit von wenig Salzsäure mit Dimethylglyoxim [6] und Furyldioxim [7] titriert. Die amperometrischen Kurven haben in diesen Fällen eine L-Form.

Die Wechselwirkung von Kupfer(II)-salzen mit Oximen gestattet die amperometrische Bestimmung dieses Metalls. Alkyl- oder Aryl-substituierte Dioxime bilden nur braune, lösliche Kupfer(II)-Chelate. Die  $\alpha$ -substituierten Monoxime geben dagegen mit Kupfer(II)-salzlösungen sehr schwer lösliche Niederschläge. So wurde das  $\alpha$ -Benzoinoxim [8, 9] in ammoniakalischen Ammoniumchlorid-haltigen Pufferlösungen zur Kupfer (II) Bestimmung verwendet. Die Titrationskurve bei  $-1,7$  Volt hat eine V-Form. Eine andere Methode schlägt das Salicylaldoxim [10, 11] als Fällungsreagens vor.

Die  $\alpha$ -Aminoxime und Diaminodioxime bilden auch mit Kupfer(II) und mit anderen zweiwertigen Übergangsmetallen farbige, lösliche Chelate, oder schwer lösliche Verbindungen. Das Butan-bis amidoxim (Succinamid-dioxim) bildet mit Kupfersalzen braungrüne Verbindungen [12]. Die Chelate mit Amidoxim des Malonsäurehalbamids:  $H_2N-CO-CH_2-C=N-OH$  haben die folgende Struktur [13]:

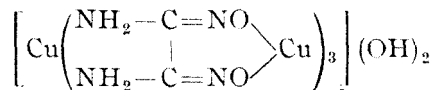


Kuraš und Mollin [14] verwendeten für die amperometrische Bestimmung des Nickels das Diamino-glyoxim (Oxalendiamiddioxim):



Während die Kupfer(II)-Chelate mit Alkyl- und alicyclischen Dioximen leicht lösliche, nicht beständige Verbindungen sind, lassen sich die Kupfer (II)-Chelate mit Diaminoglyoxim im festen Zustande darstellen. D u b s k y und O k á č [15] haben die folgende Derivate aus schwach saurem, neutralem, bzw. alkalischem Medium im festen Zustande isoliert:  $\text{Cu}(\text{AGL}, \text{H}_2)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{AGL}, \text{H}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{AGL}, \cdot \text{H}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{AGL}, \text{H}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $3 \text{Cu}(\text{AGL})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Nach Dubsky und Okáč kann man annehmen, dass in der Struktur des basischen Salzes einige Kupferatome mit beiden Oximgruppen direkt verbunden sind.



(AGL,  $\text{H}_2$  = das nicht deprotonierte Diaminoglyoxim)

Wir stellten fest, dass das Diaminoglyoxim mit Kupfer(II)-salzen in einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-haltigen Lösung eine schwer lösliche braune Fällung gibt. Diese Fällungsreaktion kann man zur amperometrischer Bestimmung des Kupfers verwenden.

### Experimenteller Teil

Das *Diaminoglyoxim* wurde nach der Methode von Fischer [16] aus einer alkalischen Hydroxylaminlösung durch Einwirkung von Dicyangas unter Kühlung erhalten.

*Titerstellung der Oximlösung.* Ein aliquoter Teil aus einer  $10^{-2}$  Mol. Diaminoglyoxim Lösung wird mit 20,00 ml 1 proz-er  $\text{NiCl}_2$ -Lösung versetzt auf dem Wasserbade bei  $50-60^\circ$  erwärmt und mit einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung behandelt. Der entstehende gelbbraune Niederschlag wird nach 20–30 Minuten abfiltriert, mit verd. Pufferlösung gewaschen. Die Mutterlauge wird in Gegenwart von Murexid-indikator mit 0,01 Mol EDTA titriert. In einer anderen Probe werden 20,00 ml 1 proz-er  $\text{NiCl}_2$ -Lösung nach der vorstehenden Methode titriert. Der Dioxingehalt der Proben wird aus der Differenz ermittelt.

*Untersuchung des Kupfer (II)-AGL,  $\text{H}_2$ -Systems durch amperometrische Titration.* Das Kupfer (II) zeigt in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösungen zwei polarographische Stufen entsprechend der Reduktion  $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ , bzw.  $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ . Der Diffusionsstrom erreicht seinen Grenzwert um annähernd  $-0,55$  Volt. Dieser Strom bleibt praktisch konstant bis  $-1,7$  Volt, wo die Zersetzung der Stammlösung beginnt. Die Reduktion des Diaminoglyoxims an der Quecksilbertropfelektrode findet in analogen Experimentierbedingungen nur bei einem weniger positiveren Potentialwert, d.h. um  $-1,6$  Volt statt.

Die für diese Reduktion entsprechende polarographische Stufe ist nicht gut gebildet. Aus den Polarogrammen der Abb. 1 geht hervor, dass wir amperometrische Titrations über das  $\text{Cu}(\text{II}) + \text{Diaminoglyoxim}$ -System in einem weiten Potentialbereiche:  $-0,55 - 1,7$  Volt ausführen können.

Es wurde von uns die Konzentrationsänderung des Kupfers (II) im Laufe der Titrierung mit Diaminoglyoxim bei einem Potentialwert von  $-0,7$  Volt gegen gesättigte Kalomelektrode verfolgt. Für die Beseitigung des Sauerstoffs aus der Lösung und für das Umrühren der Mischung wurde ein Methanstrom verwendet.

Die polarographischen Kurven wurden mit einem Polarograph „Radelkis OH-102“ aufgenommen. Dieser Apparat wurde auch bei den amperometrischen Titrations benutzt. Als Referenz-elektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode.

Zu den amperometrischen Titrations wurden  $10^{-2}$  bzw.  $10^{-3}$  Mol. Diaminoglyoxim,  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$  Mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in 0,2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 0,2 Mol.  $\text{NH}_3$  - Stammlösung benutzt. Zur Beseitigung der Maxima wurden 2–3 ml 0,2% ige Gelatine zu den untersuchten Lösungen zugesetzt. Nach Zugabe des Reagenzes wird die Lösung mit einem kräftigen Methanstrom 3 Minuten lang gemischt: nach weiteren 3 Minuten wird der Stromwert abgelesen. Bei der

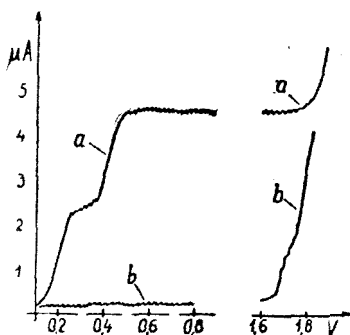


Abb. 1. a) Polarographische Kurve einer  $2,0 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  - Lösung in einer 0,2 Mol  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  - Pufferlösung mit 0,02% Gelatine; b) Polarographische Kurve einer  $2,10^{-3}$  Mol Diaminoglyoxim-Lösung in einer 0,2 Mol  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ - Pufferlösung mit 0,02% Gelatine.



Titration ist eine Korrektur des Grenzstromes für die Volumänderung notwendig. Die Ausscheidung des Kupfer (II)-diaminoglyoxim-Chelates ist auch bei grosser Verdünnung  $[\text{Cu(II)}] = 5 \cdot 10^{-4}$  schnell und  $1/2 - 1$  Min. genügen für die Einstellung des Gleichgewichtes. Bei dem angegebenen Potentialwert  $-0,7$  Volt ist der Chelatbildner polarographisch nicht aktiv und deshalb erhalten wir amperometrische Titrationskurven, wie in Abb. 2.

Tabelle 1

Übersicht über die Ergebnisse der Bestimmung von Kupfer (II)-salz

$C_{\text{Cu(NO}_3)_2}$ $\text{a} \cdot 10^3$	$\text{Cu}^{2+}$ mg ber.	$\text{Cu}^{2+}$ mg gef.	Abweichung $\Delta\%$
6,50	20,65	20,60	-0,2
2,60	8,26	8,28	+0,3
1,30	4,13	4,11	-0,5
0,87	2,76	2,78	+0,7
0,65	2,06	2,07	+0,5
0,52	1,65	1,64	-0,6

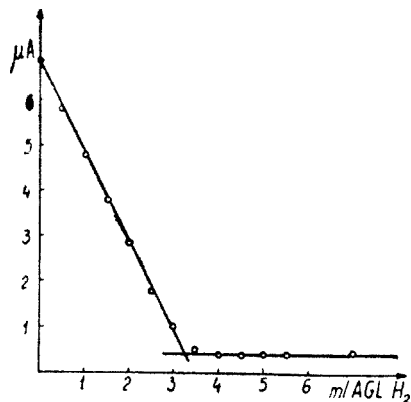


Abb. 2. Amperometrische Titrationskurve des Kupfers (II) mit Diaminoglyoxim (8,26 mg Cu in 50 ml Stammlösung. 1 ml  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol Diaminoglyoxim ist äquivalent mit 2,54 mg Cu).

Aus den Titrationskurven geht hervor, dass in dem untersuchten Konzentrationsbereiche:  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$  Mol Cu(II) 1 Mol Diaminoglyoxim aus der Lösung 2 Mol Kupfer (II)-salz fällt, in Übereinstimmung mit der Annahme von Dubsky und Okáč [15]. Diese amperometrischen Messungen bestätigen die Existenz des basischen Salzes:  $3 \text{Cu(AGL)}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nicht.

Man kann annehmen, dass das Diaminoglyoxim Brücken zwischen zwei Kupferatomen bildet, und die übrigen Koordinationsstellen durch Wasser, Hydroxyl oder Ammoniak-Liganden besetzt werden. Zur Strukturaufklärung dieses Chelates sind weitere Untersuchungen nötig.

Die analytische Anwendbarkeit der amperometrischen Titrierung des Kupfers mit Diaminoglyoxim ist durch die Daten der Tabelle 1 illustriert.

(Eingegangen am 30. November 1970)

## LITERATUR

1. A. Neuberger, Z. analyt. Chem., **116**, 1 (1939).
2. I. M. Kolthoff und A. Langer, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 211, 3172 (1940).
3. P. E. Wenger, D. Monnier und I. Kapetanidis, Helv., chim. Acta, **41**, 1548 (1958).
4. M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Kawamura, Bull. Chem. Soc. Japan., **26**, 513 (1953).
5. V. M. Peshkova und Z. A. Gallai, Zhur. analit. Khim., **7**, 152 (1952).
6. O. Temiček, J. Čihálik, J. Doležal, V. Šimon und J. Zykka, Chem. Listy, **46** 710 (1952).
7. M. B. Bardin und Yu. S. Lyalikov, Zhur. analit. Khim., **12**, 390 (1957).
8. A. Langer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 283 (1942).

9. M. A. Fill und J. T. Stock, *Analyst*, **69** 178 (1944).
10. D. Banerjea und B. Chakravarty, *J. Indian Chem. Sec.*, **37**, 43 (1960).
11. D. Banerjea und B. Chakravarty, *Z. analyt. Chem.*, **171**, 4 (1949).
12. M. Kuraš und E. Ruzicka, *Chem. Listy*, **48**, 1257 (1954).
13. M. Kuraš und E. Ruzicka, *Chem. Listy*, **49**, 1897 (1955).
14. M. Kuraš und J. Mollin, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 290 (1959).
15. J. V. Dubsky und A. O k á ě, *Coll. Trav. Chim. Tschécoslov.*, **4**, 388 (1932).
16. E. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **22**, 1931 (1889).

## DESPRE $\alpha$ -DIOXIMAȚII METALELOR DE TRANZIȚIE (XXXI)

### *Titraea amperometrică a cuprului (II) cu diaminogloximă*

#### (R e z u m a t)

Diaminogloxima (oxalendiamiddioxima) formează un precipitat greu solubil, de culoare brună închisă cu Cu(II) într-o soluție tampon de  $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ . Această reacție a fost studiată amperometric, urmărind variația curentului de difuziune la  $-0,7$  Volt (față de electrod de calomel saturat) în cursul titrării. S-a stabilit că reacția de precipitare are loc rapid chiar și la diluții considerabile, iar raportul de combinare Cu : diaminogloximă = 2 : 1. S-a demonstrat că reacția amintită poate fi aplicată la dozarea cuprului (II), diluția maximă la care se pot obține rezultate bune fiind în jur de  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol.

## ОБ $\alpha$ -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXXI)

### *Амперометрическое титрование меди (II) диаминоглюксимом*

#### (Р е з ю м е)

Диаминоглюксим (оксалендиамиддиоксим) образует труднорастворимый темно-бурый осадок с Cu (II) в буферном растворе  $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ . Авторы изучали данную реакцию амперометрически, прослеживая изменение диффузионного тока при  $-0,7$  в (по отношению к насыщенному каломельному электроду) в течение титрования. Установлено, что реакция осаждения происходит быстро, даже и при значительном разбавлении, а соотношение комбинирования Cu : диаминоглюксим = 2:1. Доказано, что вышеупомянутую реакцию можно применять при определении меди (II). Максимальное разбавление, при котором получаются хорошие результаты около  $5 \cdot 10^{-3}$  моль.

## STUDIUL COLORIMETRIC AL SISTEMULUI ARSEMAT-MOLIBDAT LA TEMPERATURA 100°C

Acad. HALUCA RIPAN și FRANCISC MÁNOK

Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că în soluții apoase de molibdați și de arsenati, la temperatura obișnuită, pînă la o concentrație  $[Mo] \approx 0,1$  m, se formează practic numai arseno-molibdați incolori, în reacții rapide.

La ședere sau la încălzire, se observă îngălbenirea soluțiilor acide, ceea ce indică faptul că, în afară de reacții rapide, au loc și reacții lente care duc la formarea heteropoliconbinațiilor galbene.

În literatură a fost descrisă sinteza arseno-molibdaților galbeni [2, 3, 4] (dintre care cei mai stabili sînt 2-arseno-18-molibdații); însă formarea acestor combinații în soluții diluate nu a fost studiată, nu se cunoaște care sînt speciile existente în soluții galbene.

În lucrarea de față ne-am propus să efectuăm un studiu colorimetric al sistemului arsenat-molibdat, avînd ca scop determinarea rapoartelor de combinare în arseno-molibdați galbeni, precum și stabilitatea domeniului lor de existență în funcție de aciditatea soluțiilor.

Reacțiile care duc la formarea arseno-molibdaților galbeni la temperatura obișnuită și în soluții diluate sînt foarte lente, de aceea am încălzit soluțiile la aprox. 100°C, pînă la stabilirea echilibrelor. Prin răcire bruscă a soluțiilor, echilibrul stabilit la 100°C rămîne practic neschimbat, întrucît reacțiile de descompunere ale acestor combinații (dacă mediul nu este puternic alcalin) sînt de asemenea lente. Astfel colorimetrarea soluțiilor se poate face la temperatura obișnuită.

**Modul de lucru.** S-au preparat soluții izohidrice de  $Na_2HAsO_4$  0,04 m și  $Na_2MoO_4$  0,04 m acidulate cu  $HClO_4$ .

S-au efectuat trei serii de măsurători, pH-ul soluțiilor izomolare ( $[Mo] + [As] = 0,04$  m) fiind 1,2 respectiv 3. Probele preparate prin amestecarea soluțiilor izohidrice le-am încălzit timp de o oră pe o baie de apă (aprox. la 100°C) în baloane cotate.

După răcirea bruscă a probelor am măsurat extincțiile soluțiilor galbene cu un fotocolorimetru „FEK”, folosind filtrul albastru și cuva de 1 cm.

Repetînd încălzirea și răcirea probelor, am măsurat din nou extincțiile soluțiilor, obținînd valori foarte apropiate de cele precedente. Acest fapt dovedește că timpul de încălzire de o oră este suficient pentru stabilirea echilibrelor. Rezultatele sînt reprezentate în fig. 1.

Curba de extincție obținută la pH = 1 și 2, prezintă un maxim la raportul  $Mo/As = 9$ . Extincția soluțiilor scade brusc la raporturi mai mari decît 9. La raporturi mai mici decît 9, curba de extincție obținută la pH = 2 descrește mult mai rapid decît cea corespunzătoare pH-ului 1, ajungînd la o valoare aproape de zero la un raport  $Mo/As = 1$ . Acest fapt arată că formele inferioare de arseno-molibdați (incolori) sînt mult mai stabile la pH 2, decît la pH 1, în concordanță cu constatările noastre precedente [1].

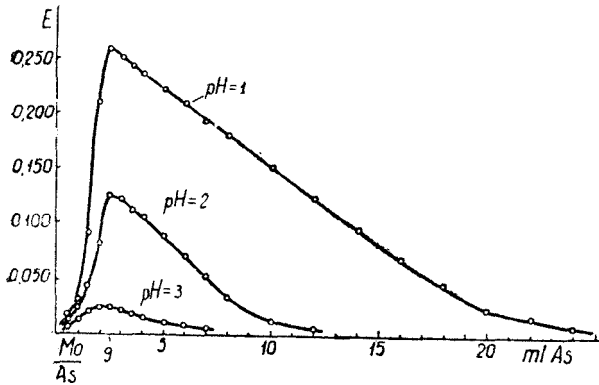


Fig. 1. Curbele de extincție ale soluțiilor izomolare  
 $[Mo] + [As] = 0,04 \text{ M}$ .

**Comportarea acidului arseno-molibdenic galben în soluții puternic acide.** S-a urmărit comportarea acidului arseno-molibdenic galben în soluții de acid percloric, variind concentrația acidului între  $0,1 \text{ m}$  —  $1,8 \text{ m}$  S-a lucrat cu un raport de  $Mo/As = 9$ , concentrația molibdatului fiind  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ , iar cea a arsenatului  $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ .

Probele le-am încălzit timp de o oră la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , măsurând extincțiile după o răcire rapidă.

Rezultatele acestor măsurători sînt reprezentate în fig. 3.

Din fig. 3 reiese că valoarea maximă a curbei de extincție se află aproximativ la  $0,3 \text{ m HClO}_4$ , dar în domeniul de concentrație între  $0,2 - 0,5 \text{ m}$  al acidului percloric valorile de extincție sînt foarte apropiate.

Peste o concentrație de  $0,6 \text{ m}$  a acidului percloric curba de extincție descrește mai rapid, indicînd descompunerea acidului arseno-molibdenic galben.

**Concluzii.** Măsurătorile efectuate cu serii izomolare ne indică formarea combinației galbene cu un raport de combinare  $Mo/As = 9$ . Confruntînd acest rezultat cu datele din literatură [2, 3], putem admite că heteropoliacidul galben este o combinație binucleară avînd anionul  $[As_2Mo_{18}O_{62}]^{-6}$ .

Acidul 2-As—18-molibdenic ia naștere în mediu acid, peste  $pH = 3$  formarea lui fiind neînsemnată, iar în soluții puternic acide se descompune ( $HClO_4 \approx 0,6 \text{ m}$ ).

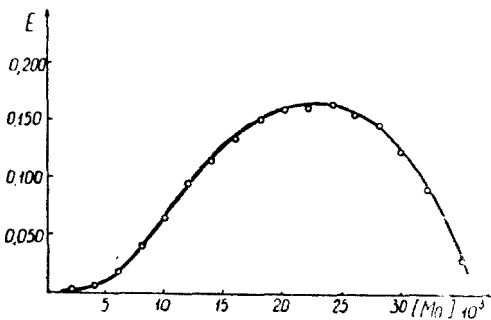


Fig. 2. Curbele de extincție ale soluțiilor de  
 $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M As (V)} - 2 \cdot 32 \cdot 10^{-3} \text{ M Mo (VI)}$   
 la  $pH = 1$ .

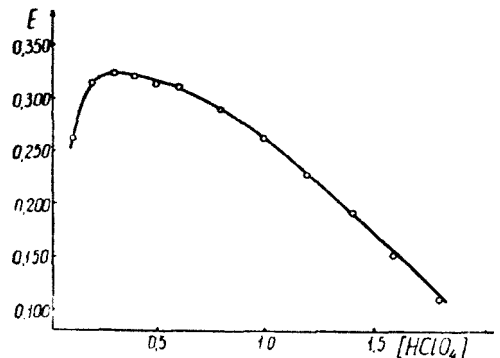


Fig. 3. Curba de extincție a soluției  $Mo (VI) = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  și  $As = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  la diferite concentrații de  $HClO_4$ .

La  $pH = 3$  valorile extincției sînt foarte mici și practic nu se poate stabili exact punctul maxim al curbei. Peste acest  $pH$  formarea arseno-molibdatilor galbeni este neînsemnată.

La o altă serie de măsurători, conținutul de arsenat al probelor a fost constant, variînd concentrația molibdatului. Soluțiile au fost acidulate cu  $HClO_4$  pînă la  $pH = 1$  și încălzite la  $100^\circ\text{C}$  timp de o oră.

Concentrația totală a arsenatului în fiecare probă a fost  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ .

Rezultatele măsurătorilor sînt reprezentate în fig. 2.

Curba de extincție trece printr-un maxim și descrește la concentrații mai mari de molibdat. Această scădere a extincției poate fi explicată prin formarea arseno-molibdatilor incolori, mai bogați în molibden decît forma galbenă.

Din acest studiu colorimetric se pot trage concluzii calitative și asupra comportării arseno-molibdaților incolori la temperatura de 100°C.

Din alura curbei (pH = 1) de pe fig. 2, se poate deduce prezența acizilor arseno-molibdați incolori, mai bogați în molibden decât acidul 2-As-18-molibdenic.

Formarea arseno-molibdaților mai săraci în molibden la pH = 1 nu este însemnată, la pH = 2, însă, stabilitatea acestora crește considerabil, astfel că la un raport Mo/As = 1, practic nu se formează arseno-molibdatul galben.

Aceste constatări referitoare la dependența stabilității diferitelor specii de arseno-molibdați de pH-ul soluției, sînt în perfectă concordanță cu rezultatele măsurătorilor conductometrice.

(Intrat în redacție la 3 decembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și F. Mánok, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), 3 (1969).
2. A. Rosenheim și A. Traube, Z. anorg. Chem., **91**, 75 (1915).
3. O. Pufal, Ber. dtsh. chem. Ges., **17**, 217 (1884).
4. E. Drechsel, Ber. dtsh. chem. Ges., **20**, 1452 (1887).

#### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АРСЕНАТ-МОЛИБДАТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 100°C

(Резюме)

Изучено образование желтого арсено-молибдата при температуре приблизит. в 100°C, в различных условиях кислотности (pH = 1, 2, 3 и сильно концентрированная кислотная среда). Путём резкого охлаждения растворов равновесие, установленное при 100°C, практически остаётся неизменным, так как реакция разложения желтого арсено-молибдата является очень медленной при комнатной температуре. Авторы провели колориметрическое исследование, определяя соотношение комбинирования Mo/As в желтом соединении. Независимо от pH, это соотношение следующее: Mo/As = 9.

В избытке молибдата и в сильно кислотной среде жёлтое соединение разлагается.

#### ÉTUDE COLORIMÉTRIQUE DU SYSTÈME ARSÉNATE-MOLYBDATE À LA TEMPÉRATURE DE 100°C

(Résumé)

Les auteurs ont étudié la formation de l'arséno-molybdate jaune à la température d'environ 100°C, dans différentes conditions d'acidité (pH = 1, 2, 3 et milieu acide fortement concentré). Par le refroidissement brusque des solutions, l'équilibre établi à 100°C reste pratiquement inchangé du fait que la réaction de décomposition de l'arséno-molybdate jaune est très lente à la température de la pièce. On a effectué une étude colorimétrique, déterminant le rapport de combinaison Mo/As dans la combinaison jaune. Quel que soit le pH, ce rapport est Mo/As = 9.

Dans un excès de molybdate et dans un milieu fortement acide, la combinaison jaune se décompose.



## STUDIUL ASUPRA ELECTROZILOR-MEMBRANE POLIMER + PLASTIFIANT (VI)

Utilizarea membranei de PCV + tricrezilfosfat în titrarea potențiomtrică  
acido-bazică automată

C. LITEANU și ELENA HOPIRTEAN

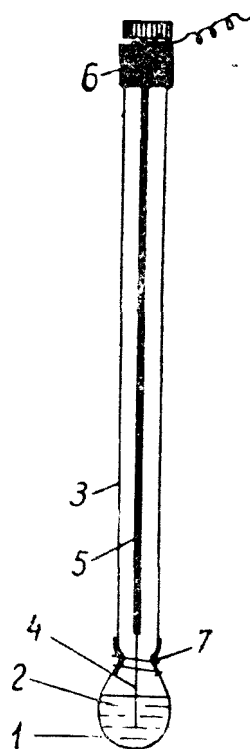
Alături de necesitatea unui debit constant al titrantului și de alți factor tehnici necesari, viteza mare de răspuns a electrodului indicator (traductor) constituie o condiție esențială pentru realizarea în bune condiții a titrării automate.

Deși utilizarea electrozilor-membrane permselective ca traductori în titrări potențiomtrice s-a extins în ultimii ani din ce în ce mai mult, totuși încercări de folosire a acestora în titrarea potențiomtrică automată, în afara celui de sticlă se cunosc puține pînă în prezent [1-4].

Lucrarea de față prezintă rezultatele încercărilor de utilizare a membranei de PCV + tricrezilfosfat [5] ca traductor în titrarea potențiomtrică acido-bazică automată. Electrocul-membrană de PCV și tricrezil fosfat a fost utilizat cu succes în titrarea potențiomtrică a acizilor și bazelor tari [6,7], a acizilor și bazelor slabe [8], a unor produse sodice [9] și a unor substanțe organice [10]. Viteza mare de răspuns a electrodului-membrană la modificarea activității ionului de hidrogen a constituit punctul de plecare în vederea utilizării acestuia ca traductor în titrarea potențiomtrică acido-bazică automată.

**Partea experimentală și diseuji.** Electrocul membrană [5] s-a obținut prin fixarea membranei în formă de bulă la capătul unui tub de sticlă. Potențialul s-a preluat din soluția internă ( $\text{HCl } 10^{-4} \text{ N}$ ) cu un fir de platină, după cum se vede în fig. 1.

Fig. 1. Electrocul-membrană: 1 — membrana; 2 — soluția internă; 3 — tub de sticlă; 4 — fir de platină; 5 — fir de cupru; 6 — bornă de contact; 7 — fir din plastic.



Viteza de răspuns a electrodului membrană este ilustrată de curbele din fig. 2 care reprezintă formarea în timp a potențialului în soluție de  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$  și  $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ N}$ . Curbele s-au înregistrat cu un polarograf Radelkis OH 102 după metoda schimbării bruște a concentrației și anume prin scufundarea

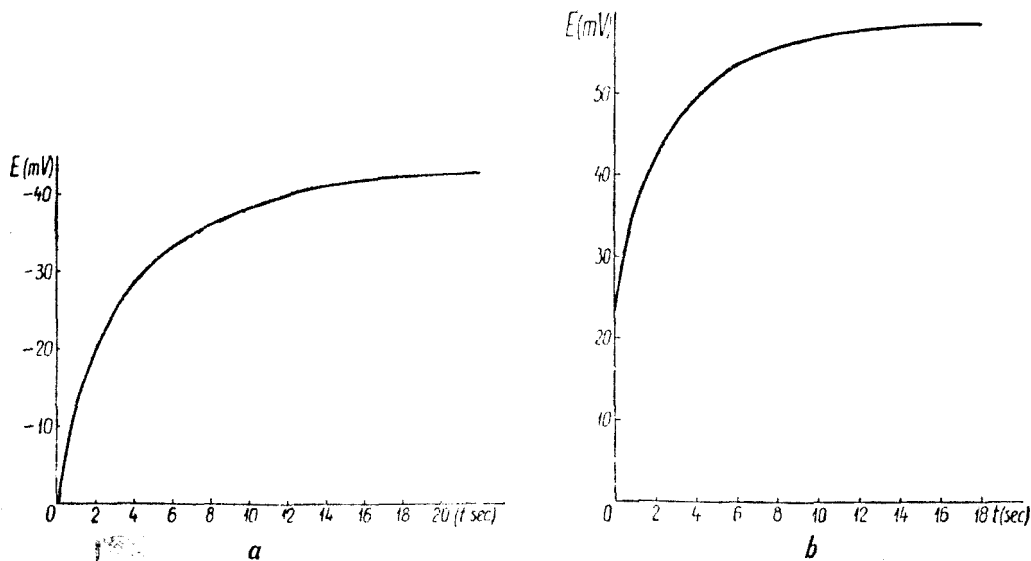


Fig. 2. Viteza de răspuns a electrodului-membrană: *a* — formarea potențialului în soluție de  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$ ; *b* — formarea potențialului în soluție de  $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ N}$ .

rapidă a electrodului-membrană păstrat în apă distilată, în soluția de studiat, o dată cu înregistrarea. Din curbele înregistrate (fig. 2 a și 2 b) se constată că pentru atingerea unei valori practic constante de potențial timpul necesar nu depășește 15–20 secunde.

1. *Titrare automată prin înregistrarea curbei de titrare.* Utilizând un montaj a cărui schemă este redată în fig. 3, s-au efectuat înregistrări ale curbei de titrare a  $\text{HCl}$  cu  $\text{NaOH}$  (fig. 4) cit și a curbei derivate (fig. 5). Înainte de începerea titrării electrodul-membrană s-a ținut în soluția de titrat pînă a atins o valoare practic constantă de potențial. Pentru adaosul titrantului s-a utilizat o biuretă automată al cărei piston era acționat cu un dispozitiv electric adecvat. S-a lucrat cu un debit de  $0,109 \text{ ml/sec}$  și la o viteză a hîrtiei înregistratoare de  $5 \text{ mm/sec}$ .

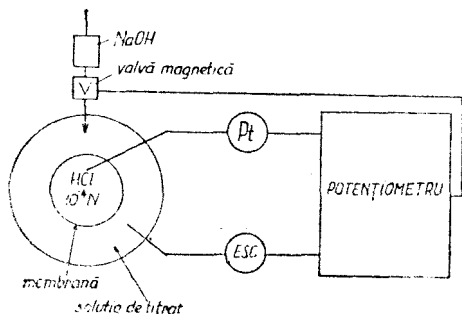


Fig. 3. Schema instalației pentru înregistrarea automată a curbei de titrare.

Volumul de echivalență determinat [11] din curba înregistrată ( $4,16 \text{ ml}$ ) precum și cel citit din curba derivată înregistrată ( $4,18 \text{ ml}$ ) sînt foarte apropiate de volumul de echivalență calculat prin aceeași metodă din datele titrării punct cu punct ( $4,13 \text{ ml}$ ), eroarea nedepășind  $\pm 1\%$ . Aceste rezultate constituie o dovadă elocventă a promptitudinii în răspuns a electrodului-membrană față de modificarea activității ionului de hidrogen din soluție.



2. *Titurarea automată la potențial final prestabilit.* Potențialul corespunzător volumului de inflexiune al curbei de titrare înregistrate s-a considerat drept potențial de echivalență pentru conducerea titrărilor automate la potențial prestabilit. S-au efectuat de asemenea înregistrări și pentru electrodul de sticlă ca traductor, conducându-se un studiu comparativ referitor la comportarea electrodului membrană de PCV + tricrezilfosfat și a electrodului de sticlă, în astfel de titrări.

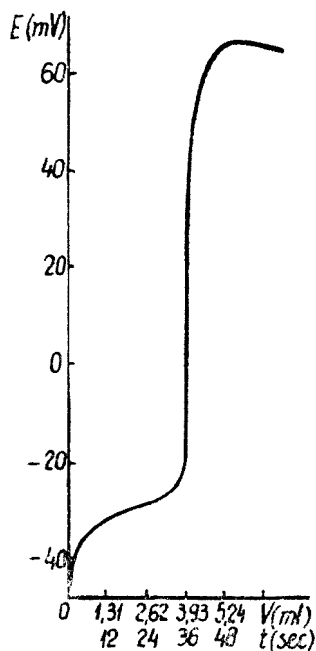


Fig. 4. Curbă de titrare înregistrată: titrarea  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$  cu  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ N}$ .

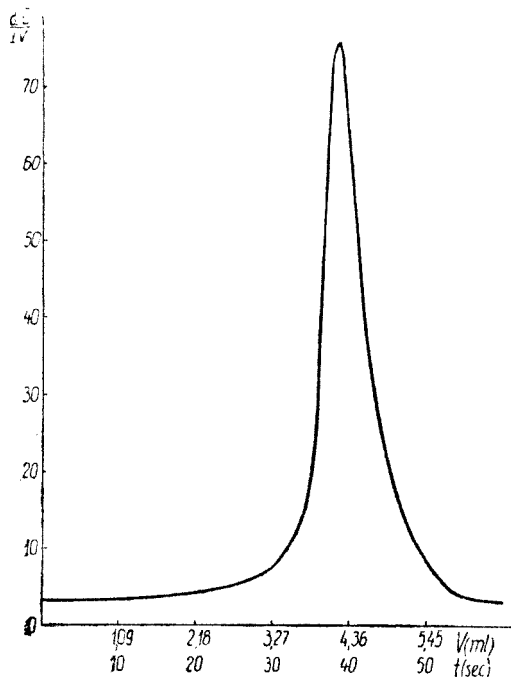


Fig. 5. Curbă de titrare derivată înregistrată: titrarea  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$  cu  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ N}$ .

Volumul de echivalență obținut [11] din curba înregistrată cu electrodul de sticlă (4,70 ml) precum și cel obținut în cazul electrodului membrană (4,66 ml), este apropiat de cel determinat conductometric (4,65 ml).

Pentru conducerea titrărilor automate la potențial final prestabilit s-a utilizat montajul redat în fig. 6. Adăugarea reactivului s-a efectuat cu ajutorul unei microbiurete prevăzută la capăt cu o capilară de diametru adecvat a cărei închidere comandată de autotitratorul Radiometer TTT 1, este realizată cu ajutorul unei valve magnetice.

În scopul caracterizării preciziei titrării potențiometrice automate a  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$  cu  $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$  la potențial prestabilit, utilizând ca traductor membrana de PCV-tricrezilfosfat, s-au executat 10 titrări la valoarea prestabilită a potențialului de echivalență, de  $-250 \text{ mV}$ . Potențialul din soluția internă s-a preluat cu fir de platină. Același lucru s-a făcut și în cazul utilizării ca traductor a electrodului de sticlă. Rezultatele sînt redată în tabelul 1.

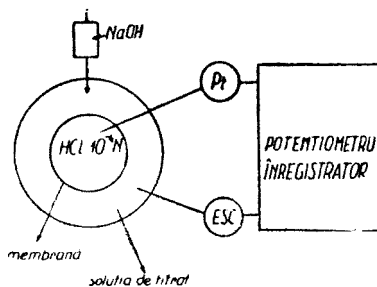


Fig. 6. Schema instalației pentru titrarea automată la potențial prestabilit.

Tabel 1

**Rezultatele titrărilor potențimetrice automate la valori prestabilite ale potențialelor de echivalență**

Nr. crt.	Electrod indicator					
	Membrana PCV + trierezilfosfat			Electrod de sticlă		
	Pot. inițial (mV)	Pot. final (mV)	Volum de oprire	Pot. inițial (mV)	Pot. final (mV)	Volum de oprire
1	-379	-250	4,68	-209	25	4,70
2	-380	-250	4,67	-205	25	4,68
3	-381	-250	4,66	-210	25	4,75
4	-379	-250	4,68	-203	25	4,72
5	-378	-250	4,66	-209	25	4,70
6	-380	-250	4,65	-207	25	4,72
7	-380	-250	4,67	-203	25	4,65
8	-380	-250	4,67	-200	25	4,69
9	-378	-250	4,66	-203	25	4,73
10	-380	-250	4,66	-205	25	4,68

$$V = 4,67 \text{ ml}$$

$$s = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$$

$$V = 4,70 \text{ ml}$$

$$s = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$$

Din datele înscrise în tabel se vede că electrodul-membrană prezintă o foarte bună reproductibilitate, abaterea standard a valorilor individuale ale volumului de titrant la oprirea comandată automat față de volumul mediu fiind de  $8,7 \cdot 10^{-3}$  ml, adică 0,18%. În cazul utilizării ca traductor a electrodului de sticlă, abaterea standard este  $s = 2,9 \cdot 10^{-3}$  ml, respectiv 0,63%.

Tot în scopul caracterizării preciziei titrărilor automate la potențial prestabilit, utilizând ca traductor electrodul-membrană, s-au efectuat oserie de titări ale  $\text{HCl } 2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ ,  $10^{-2} \text{ N}$  și  $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$  cu  $\text{NaOH } 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$ , la valori ale potențialelor prestabilite cuprinse între  $E_{99\%}$  și  $E_{101\%}$ , valori determinate grafic de pe curbele de titrare corespunzătoare.

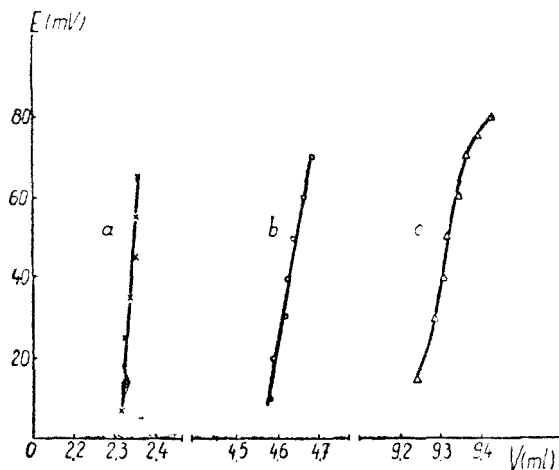


Fig. 7. Dependenta dintre volumul de oprire și potențialul prestabilit în intervalul  $E_{99\%} - E_{101\%}$ : a -  $\text{HCl } 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ ; b -  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$ ; c -  $\text{HCl } 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$ .

Din fig. 7 în care este redată dependența volum de oprire - potențial prestabilit, se vede că datorită unui salt suficient de mare a potențialului în jurul punctului de echivalență, pentru potențiale prestabilite în intervalul  $E_{99\%} - E_{101\%}$ , eroarea ce se comite este de maximum  $\pm 1\%$  în toate cele trei cazuri.

În tabelul 2 este redat comparativ saltul de potențial în jurul punctului de echivalență pentru precizia de  $\pm 1\%$ , în cazul titrării  $\text{HCl}$  cu traductor-membrană față de cel obținut cu traductor-electrod de sticlă pentru cele trei concentrații amintite.

Se vede că în cazul electrodului-membrană influența concentrației soluției asupra saltului de potențial în jurul punctului de echivalență pentru precizia de  $\pm 1\%$  se resimte mai puțin decât în cazul electrodului de sticlă. Această comportare indică faptul că electro-

dul-membrană este mai sensibil la prezența altor specii chimice din soluție în afară de  $H^+$ , decât electrodul de sticlă, ceea ce a fost arătat [5] cu ocazia studiului funcției electrodeice a membranei în prezența clorurii de sodiu.

În concluzie, se poate afirma că electrodul-membrană PCV + tricrezilfosfat poate fi utilizat cu succes și în titrarea potențiometrică acido-bazică automată, atât prin înregistrarea curbei de titrare cât și în titrări la potențial final prestabilit, dînd dovadă chiar de o mai bună reproductibilitate decît electrodul de sticlă.

(Intrat în redacție la 4 decembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Harz'dorff, Z. anal. Chem., **245** 67 (1969).
2. S. Tacket, Anal. Chem., **41**, 1703 (1969).
3. H. Malissa și G. Jelineck, Z. anal. Chem. **245**, 70 (1969).
4. W. Krijgsman, J. F. Mansweld și B. Griepink, Z. anal. Chem. **249**, 368 (1970).
5. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim. **15**, 749 (1970).
6. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Talanta, **15**, 1067 (1970).
7. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 1331 (1970).
8. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Studia Univ. Babeș-Bolyai, **15**, 41 (1970).
9. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 55 (1971).
10. C. Liteanu, E. Hopîrtean și M. Mioșcu, Proc. III Analyt. Chem., Conf., Budapesta, **2**, 35 (1970).
11. F. L. Hahn și G. Weiler, Z. analyt. Chem., **69**, 417 (1926).

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ-МЕМБРАН ПОЛИМЕР + ПЛАСТИФИКАТОР (VI)

*Использование полихлорвинильной мембраны + трикрезилфосфат в автоматическом кислотнo-основном потенциометрическом титровании*

(Резюме)

Приводятся результаты, полученные при автоматическом кислотнo-основном потенциометрическом титровании с использованием в качестве индикаторного электрода полихлорвинильной мембраны + трикрезилфосфат. Получаются хорошие результаты как методом регистрации кривой титрования, так и в автоматических титрованиях при предварительно установленном потенциале. Результаты сравниваются с полученными со стеклянным электродом.

#### ÉTUDE DES ÉLECTRODES-MEMBRANES POLYMÈRE + PLASTIFIANT (VI)

*Utilisation de la membrane de PCV + tricrésylphosphate dans le titrage potentiométrique acido-basique automatique*

(Résumé)

On expose les résultats obtenus par le procédé ci-dessus. On obtient de bons résultats soit par la méthode de l'enregistrement de la courbe de titrage, soit dans les titrages automatiques au potentiel préétabli. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux qu'on obtient avec l'électrode de verre.

Variația de potențial în jurul punctului de echivalență pentru precizia de  $\pm 1\%$

Nr. crt.	Soluția de titrat	$(\Delta E) \pm 1\%$ (mV)	
		Electrod-membrană	Electrod de sticlă
1	HCl $5 \cdot 10^{-3}$ N	53,0	120,0
2	HCl $10^{-2}$ N	56,0	180,0
3	HCl $2 \cdot 10^{-1}$ N	69,0	213,0



# THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS (I)

Chemisorption and surface oxido-reduction in hydrogen and oxygen

ELENA BABEŞ and GAVRIL NIAC

**Introduction.** The interaction between solid surfaces and the gaseous atmosphere involves to a larger or smaller extent an electron transfer. The gas molecule may be bound to the surface by physical adsorption or by chemisorption. A gas molecule can participate in the chemical change of the surface by oxidation or reduction, giving rise to ions or molecules which are inserted in the lattice.

In the electronic theory of chemisorption a chemical reaction involving transfer of electrons is postulated, the mass action law is applied and the density of the conduction electrons is related to the gas pressure.

In this paper we tried to found a relationship between the changes in the conductivity and the nature of chemisorption on chromia alumina catalysts.

In spite of the thermodynamic stability of chromia towards reduction or oxidation [1], chemical determinations of the valence state of the surface ions [2] give an evidence for the presence of ions of higher valence than +3. The amount of adsorbed oxygen and hydrogen can not be removed entirely by evacuation from chromia—alumina surfaces, proving that the adsorbed gases undergo deeper changes.

EPR measurements on catalysts prepared by impregnation of alumina with chromium (III), give different signals for the oxidized and reduced samples. The signals may be attributed to the  $\text{Cr}^{2+}$  ions in the reduced catalysts [3] [4]. In the oxidized samples the  $\text{Cr}^{6+}$  ions can accept electrons from the  $\text{Cr}^{3+}$  ions, producing holes in the chromia semiconductor. The signals in the oxidized samples may be due to these trapped holes (due to the existence of  $\text{Cr}^{6+}$  ions), to the ions which remain after trapping holes, or to the ions which remain after trapping electrons, that is to  $\text{Cr}^{4+}$  or  $\text{Cr}^{5+}$  ions. Cossee and van Riejen [5] favor the  $\text{Cr}^{5+}$  ions, in order to account for their magnetic susceptibility measurements. Kazanski and Pecherskaya [6] confirm the existence of surface  $\text{Cr}^{5+}$  ions. It was stressed the stabilizing effect of alumina on certain valence states of chromium [7] [8], especially +5 [9] is important.

Summarizing the data from the literature, the oxidized chromia — alumina catalysts contain chromium ions in higher oxidation states than +3, which act as acceptor impurities, giving rise to a p-type semiconductivity. The reduced catalysts contain  $\text{Cr}^{2+}$  ions, which acting as donors give an n-type semiconductivity.

Table 1

The characteristics of the catalysts in study

Cr content percent per weight		Specific surface area $m^2/g$	Pretreatment
total Cr	Cr <sup>6+</sup>		
6,36	1,61	180	Calcination in air 760°C Reduction in hydrogen 300°C

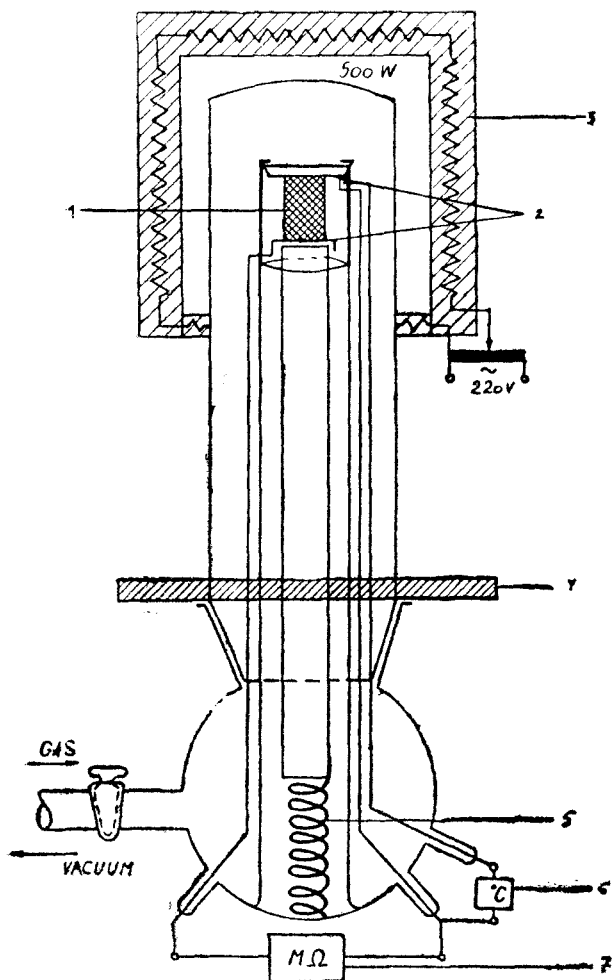


Fig. 1. The conductivity cell. 1. the catalyst pellet; 2. platinum electrodes; 3. furnace; 4. asbest shield; 5. spring resort; 6. thermocouple; 7. megohmmeter.

By measuring the thermoelectric effect Bremer and coworkers. [10] showed that chromia-alumina catalysts are p-type semiconductors after stabilization in oxygen, and n-type semiconductors after stabilization in hydrogen.

The Heckelsberg criterium cannot be applied here simply because the electrical conductivity of these catalysts is dependent not only on the nature of the gas atmosphere, but also on the pressure, temperature and time of contact with these gases.

In order to explain this behaviour we followed the electrical conductivity changes of chromia-alumina catalysts under several conditions.

**Experimental part. 1. Apparatus and materials.** The catalysts under studying are chromia-alumina dehydrogenation catalysts, prepared by the Petrochim Institute of Ploiești, by impregnating active alumina. The characteristics of the catalysts are given in table 1.

The electrical conductivity changes were measured on cylindrical pellets, in the form they are used in industrial reactors.

In the conductivity cell fig. 1. the two platinum electrodes are pressed with a steel spring resort on the pellet. In order to insure a good electrical contact, a thin film of silver is deposited by cathodic sputtering on both sides of the polished cylindrical pellet. The cell is attached to a classical high vacuum device which works in a static system, at controlled pressures.

The hydrogen, prepared by the electrolysis of an aqueous solution of NaOH 20% was purified by passing through a solid NaOH trap, a furnace with metallic copper heated at 400°C in order to fix the oxygen traces and finally through a liquid nitrogen trap.

Atmospheric air was dried by passage through a liquid nitrogen trap.

The electrical resistivity was measured by a TESLA type megohmmeter ( $0.1 - 10^6$  M $\Omega$ ). The voltage was applied to the sample only during the measurement, in order to minimize the polarization.

2. *Results.* The conditions in which the changes of the electrical conductivity were followed as a function of gas pressure are given in table 2.

Table 2

## The experimental conditions in the determination of the conductivity isotherms

Pretreatment				Experimental conditions			m	figure
GAS	TEMP. °C	PRESSURE Torr	TIME hours	GAS	TEMP. °C	PRESSURE RANGE Torr		
air	760	—	—	H <sub>2</sub>	350	0-260	-0.50	2a
H <sub>2</sub>	300	—	—					
vacuum	350	10 <sup>-4</sup>	24	H <sub>2</sub>	350	260-730	-0.10	2a
H <sub>2</sub>	350	0-730	5	H <sub>2</sub>	500	0-230	-0.18	2b
				H <sub>2</sub>	500	230-730	+0.58	2b
air	760	—	—	H <sub>2</sub>	500	0-200	-0.50	2c
H <sub>2</sub>	300	—	—					
vacuum	500	10 <sup>-4</sup>	24	H <sub>2</sub>	500	200-730	+0.55	2c
H <sub>2</sub>	500	730	12	H <sub>2</sub>	500	0-730	+0.91	2d
H <sub>2</sub>	500	730	24	H <sub>2</sub>	500	730-0	+1.0	
air	750	—	—	H <sub>2</sub> moist	500	0-730	-0.25	4
H <sub>2</sub>	300	—	—					
vacuum	500	10 <sup>-4</sup>	24					
H <sub>2</sub> moist	500	730	12	H <sub>2</sub>	500	0-730	+0.42	
H <sub>2</sub>	500	730	12	H <sub>2</sub> moist	500	0-730	+1.12	
H <sub>2</sub>	500	730	24	air	500	0-55*	-0.33	3a
				air	500	55-160	+0.92	3a
air	500	730	24	air	500	0-160	+1.05	3b

\* Oxygen partial pressure.

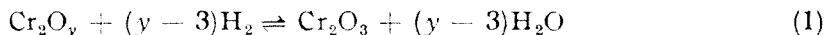
Some of the determined conductivity isotherms are given in figures 2, 3, 4. The equation which describes the conductivity isotherms is:

$$\Delta\sigma = \text{const. } p^m$$

where  $m$  is dependent upon the pretreatment of catalysts as well as on the temperature, pressure range, time of contact and purity of the gases. The exponent of pressure can be determined by plotting  $\log(\sigma - \sigma_0) = f(\log p)$  for the ascendent part of the curves and  $\log(\sigma_0 - \sigma) = f(\log p)$  for the descendent part.  $\sigma_0$  is the pressure independent part of the electrical conductivity.

**Discussion.** Even in a vacuum of  $10^{-4}$  Torr, the electrical conductivity of the oxidized catalysts decreases in time, showing that some changes in the electronic structure of the catalysts occur. Garcia de la Banda [11] suggest this is due to the reduction of the surface Cr<sup>6+</sup> ions to lower valence states.

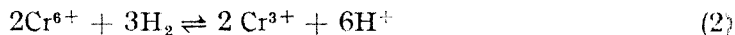
In hydrogen the decrease in conductivity of the oxidized catalysts (fig. 2a, 2c) could be explained by assuming a reduction of the chromium ions on the surface. The reaction



could take place only when the hydrogen is thoroughly dried.

As reported in the literature the surface of oxidized chromia-alumina catalysts contains Cr<sup>6+</sup> and Cr<sup>5+</sup> ions.

Assuming that  $\text{Cr}^{6+}$  ions undergo reduction to  $\text{Cr}^{3+}$  ions:



the mass action law characterizing this equilibrium is:

$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}^+]^6}{[\text{Cr}^{6+}]^2 p_{\text{H}_2}^3} \quad (3)$$

The  $\text{Cr}^{6+}$  ions act as acceptors in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lattice, giving rise to positive holes by the equilibrium:



characterized by the equilibrium constant:

$$k = \frac{[\text{Cr}^{3+}] [\oplus]^3}{[\text{Cr}^{6+}]} \quad (5)$$

From (3) and (5), considering the  $\text{Cr}^{3+}$  concentration a constant:

$$[\oplus] = \text{const.} [\text{H}^+] p_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (6)$$

The electrical conductivity, proportional with the free charge carriers density is then:

$$\Delta\sigma \sim [\oplus] = \text{const.} [\text{H}^+] p_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (7)$$

Assuming that the  $\text{Cr}^{5+}$  ions undergo reduction to  $\text{Cr}^{3+}$  the reactions and the equilibrium constants implied here are:



$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}^{5+}] p_{\text{H}_2}} \quad (9)$$

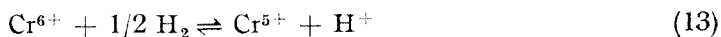


$$k = \frac{[\text{Cr}^{3+}] [\oplus]^2}{[\text{Cr}^{5+}]} \quad (11)$$

and the conductivity, proportional to the number of free charge carriers is:

$$\Delta\sigma \sim [\oplus] = \text{const.} [\text{H}^+] p_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (12)$$

If the reduction of the  $\text{Cr}^{6+}$  ions goes only to  $\text{Cr}^{5+}$  ions, which are stabilized by the alumina, the reactions are:



and the conductivity is done by:

$$\Delta\sigma \sim [\oplus] = \text{const.} [\text{H}^+] p_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (16)$$

In any event, the form of the relationship between the conductivity and the hydrogen pressure is the same, as far as  $[\text{H}^+]$  can be assumed constant:

$$\Delta\sigma \sim \text{const.} p_{\text{H}_2}^{-1/2} \quad (17)$$

The experimental curves are in good agreement with this equation in the range 0—200 Torr.



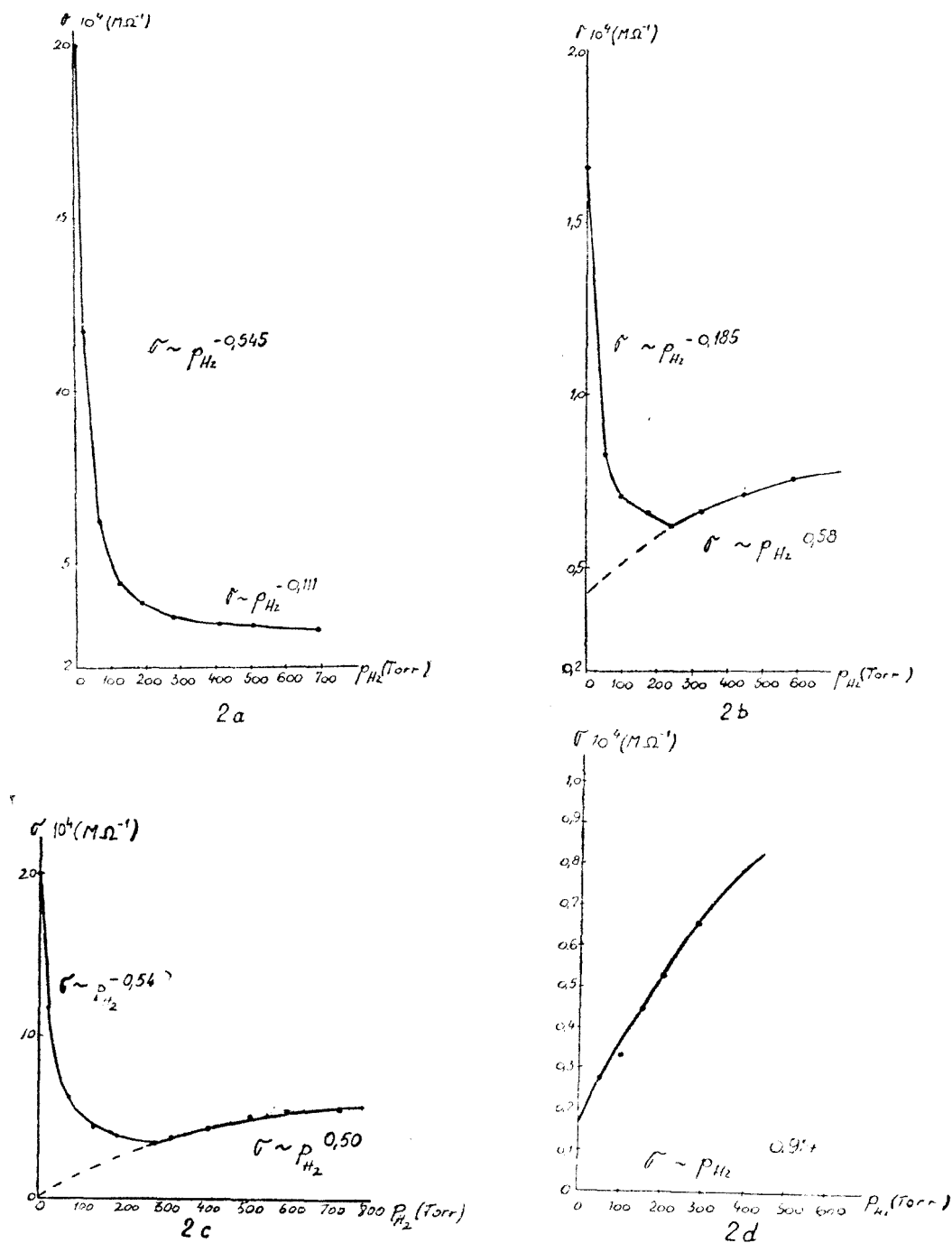
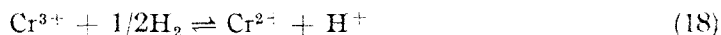


Fig. 2. The conductivity isotherms (in dry hydrogen) time of contact at every pressure 30 minutes. 2a: oxidized catalyst, at 350°C; 2b: catalyst a after evacuation, at 500°C; 2c: oxidized catalyst, at 500°C; 2d: catalyst reduced 12 hours in dry hydrogen, at 500°C.

At hydrogen pressures higher than 200 Torr, the conductivity isotherm at 350°C (fig. 2a), shows a decrease of the exponent to 0.1. This weak dependence of the conductivity on hydrogen pressure is considered, following Hauffe's idea [12], to show an intrinsic conductivity. After evacuation, by rising the temperature to 500°C, the conductivity isotherm shows a minimum. Weller and Voltz [13] assume this minimum is a point at which reduction of the surface  $\text{Cr}^{3+}$  ions to  $\text{Cr}^{2+}$  ions begins to play a major role.

Indeed, the reaction of reduction:



together with the reaction in the solid lattice:



gives for the free electron concentration:

$$[e^-] = \text{const.} [\text{H}^+]^{-1} p_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (20)$$

Considering again the  $[\text{H}^+]$  as a constant, we found the experimental isotherm (fig. 2b, 2c, the ascendent parts):

$$\Delta\sigma \sim [e^-] = \text{const.} p_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (21)$$

In moisty hydrogen, the minimum does not appear (fig. 4) because the reduction reaction (1) is hindered by the presence of water vapours.

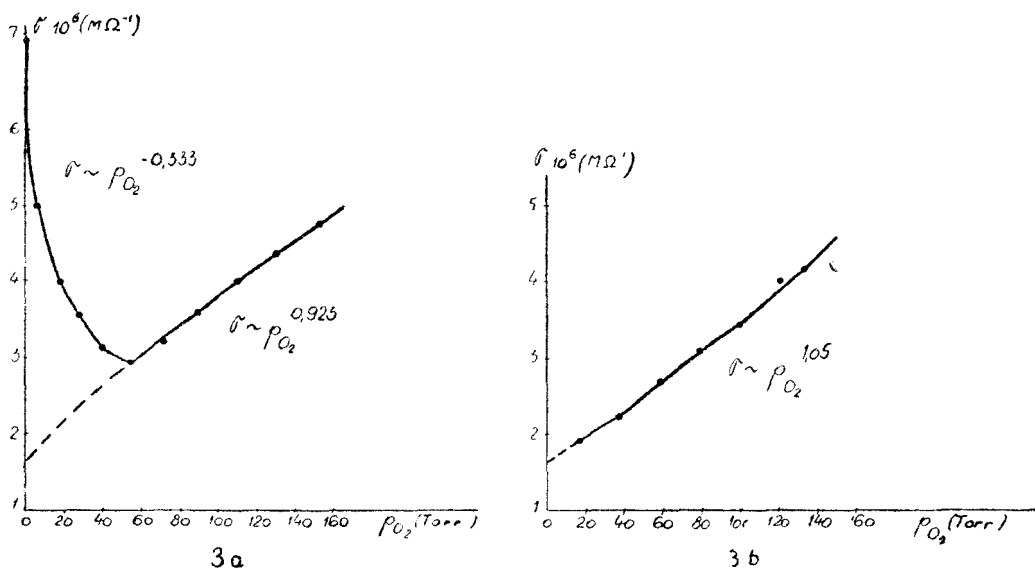


Fig. 3. The conductivity isotherms in oxygen (time of contact at every pressure 30 minutes); 3 a: reduced catalyst, at 500°C; 3 b: catalyst oxidized 12 hours in oxygen, at 500°C.

The conductivity isotherms on catalysts maintained more than 12 hours in dry hydrogen (fig. 2 d) oblige us to consider the chemisorption of molecular hydrogen.



$$K = \frac{[H_2^+][e^-]}{P_{H_2}} \tag{23}$$

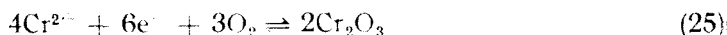
The dependence of the conductivity on hydrogen pressure is then :

$$\Delta\sigma \sim [e^-] = \text{const.} [H_2^+]^{-1} P_{H_2} \tag{24}$$

in accord with our experimental results.

This behaviour of the chromia-alumina catalysts, stabilized in hydrogen, may be due to the compartment of alumina. Being an n-type semiconductor [14], with conductivity much lower than that of chromia, its influence appears only after the oxido reduction of chromium is reached at the surface.

The conductivity isotherms of oxygen on reduced catalysts (fig. 3a) can be described by applying the Wagner thermodynamic approach [15] because here the deviation from the stoichiometry is smaller than in oxidized catalysts [3][13] :



with the equilibrium constant :

$$K = \frac{[Cr_2O_3]^2}{[Cr^{2+}]^4 [e^-]^6 P_{O_2}^3} \tag{26}$$

If other possibilities of disorder than  $Cr^{2+}$  ions are neglected, then  $6[Cr^{2+}] = 4[e^-]$  and the conductivity is :

$$\Delta\sigma \sim [e^-] = \text{const.} P_{O_2}^{-1/6} \tag{27}$$

The reduced catalysts are n-type semiconductors and the electrical conductivity decreases in oxygen. The superficial chromium ions are oxidized while adsorption of oxygen takes place, and at an oxygen partial pressure higher than 55 Torr, the type of semiconductivity is changed. The minimum in the conductivity isotherm is the point where the reduction equilibrium is reached.

For oxygen partial pressure higher than 55 Torr (fig. 3a, 3b) the experimental evidence imposes to consider the chemisorption of molecular oxygen :



$$K = \frac{[O_2^-][\oplus]}{P_{O_2}} \tag{29}$$

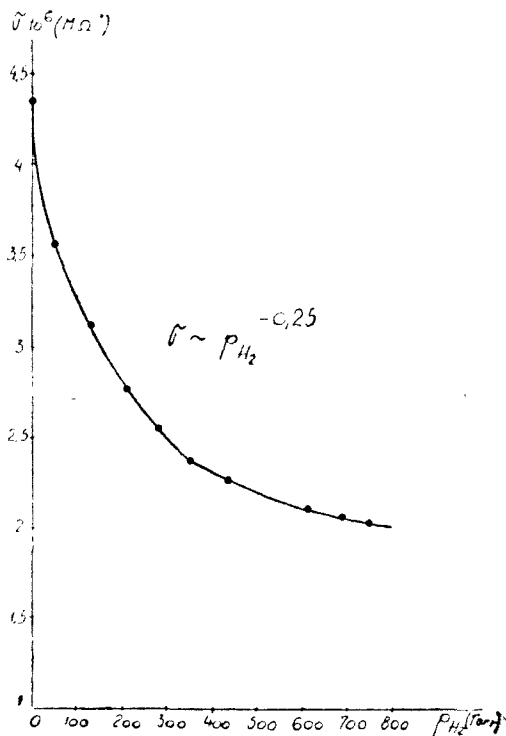


Fig. 4. The conductivity isotherm in moist hydrogen on oxidized catalyst, at 500°C.

and the conductivity, proportional to the free charge carrier concentration, is:

$$\Delta\sigma \sim [\oplus] = \text{const. } p_0, \quad (30)$$

The formation of  $O_2^-$  species is energetically more probable, although it can be considered only a transition state in the formation of the  $O^-$  species [16].

Concluding, the electrical conductivity measurements give informations on the changes at the surface of chromia-alumina catalysts, on chemisorption of oxygen and hydrogen, as well as on the nature of chemisorption.

(Received December 5, 1970)

#### BIBLIOGRAPHY

1. S. E. Voltz and S. W. Weller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5227, (1953).
2. S. W. Weller and S. E. Voltz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4695 (1954).
3. D. G. Howard and R. H. Lindquist, *J. Chem. Phys.*, **38**, 573 (1963).
4. L. I. van Reijei, W. M. H. Sachtler, P. Cossee and D. M. Brouwer, *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis* Amsterdam, 1964, p. 829.
5. P. Cossee and L. I. van Reijen, *Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis*, Paris, 1960, p. 1679.
6. V. B. Kazanskii and I. Yu. Pecherskaya, *Kinetika i Kataliz.*, **2**, 454 (1961).
7. J. Deren and J. Haber, *Zes. Nauk. Akad. Gorn. Hutn. Krakovie Ceram.*, **1969**, 19.
8. J. Deren, J. Haber and S. Kosek, *Bull. Akad. Poln. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **14**, 255 (1960).
9. L. I. van Reijen, *ESR Studies of Pentavalent and Trivalent Chromium*, Thesis, Eindhoven, 1964.
10. H. Bremer, H. Stack and J. Schene, *Z. Chem.*, **3**, 193 (1963).
11. J. F. Garcia de la Banda, *Semaine d'Étude sur les forces moléculaires*, Pontificia Academia Scientiarum, Ex Aedibus Academicis in Civitate Vaticana, 1967, p. 476.
12. K. Hauffe and J. Block, *Z. Physik. Chem.*, **198**, 232 (1951).
13. S. W. Weller and S. E. Voltz, *Adv. Catalysis.*, **1957**, 215.
14. I. V. Nicolescu and A. I. Popescu, *Studii și Cercetări de Chimie*, Acad. R.P.R., București, **1**, 53 (1959).
15. C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **18**, 69 (1960).
16. E. R. S. Winter, *Adv. Catalysis*, **1958**, 196.

#### CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A CATALIZORILOR ALUMINO-CROMICI (I)

##### *Chemosorbția și oxido-reducerea superficială*

(Rezumat)

S-a urmărit conductibilitatea electrică a granulelor de catalizori alumino-cromici, cu fețele șlefuite și argintate, în atmosferă de oxigen și hidrogen. Dependența conductibilității electrice de presiunea gazului este de forma:  $\Delta\sigma = \text{const. } p^m$ , unde  $m$  depinde de pretratarea catalizorilor precum și de natura gazului, presiunea, temperatura și timpul de menținere a catalizorului în atmosfera gazoasă. Rezultatele experimentale sînt interpretate prin prisma fenomenelor de chemosorbție și oxido-reducere superficială ce se produc la suprafața catalizorilor semiconductori.

#### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (I)

##### *Хемосорбция и поверхностная оксидоредукция*

(Резюме)

Прослежена электропроводность зёрен алюмо-хромовых катализаторов с шлифованными и посеребрёнными гранями в атмосфере водорода и кислорода. Зависимость электропроводности от давления газа имеет вид:  $\Delta\sigma = \text{const. } p^m$ , где  $m$  зависит от предварительной обработки катализаторов, а также от природы газа, от давления, температуры и времени сохранения катализатора в газовой атмосфере. Экспериментальные результаты интерпретируются сквозь призму явлений хемосорбции и поверхностной оксидоредукции, происходящих на поверхности полупроводниковых катализаторов.

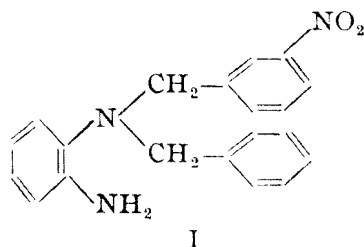
## AMINE AROMATICE N-m-NITROBENZILATE

ILEANA GANEA și RUXANDRA ȚĂRANU

În două publicații anterioare [1, 2] am descris prepararea a 2 derivați N,N-di-substituiți ai o-fenilendiaminei, cu resturi o-nitro- respectiv m-nitro-benzil.

Structura asimetrică a acestora rezultă din comportările lor chimice, precum și din analiza spectrală IR și NMR.

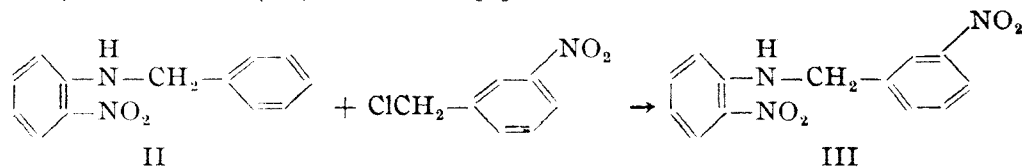
În lucrarea de față descriem câteva încercări sintetice pentru a prepara N-(m'-nitrobenzil)-N-benzil-o-fenilendiamina (I) și a-i dovedi structura asimetrică.



Încercările efectuate nu au dus la produsul I, am obținut însă o serie de substanțe, unele necitate în literatură, altele cunoscute, însă preparate pe altă cale.

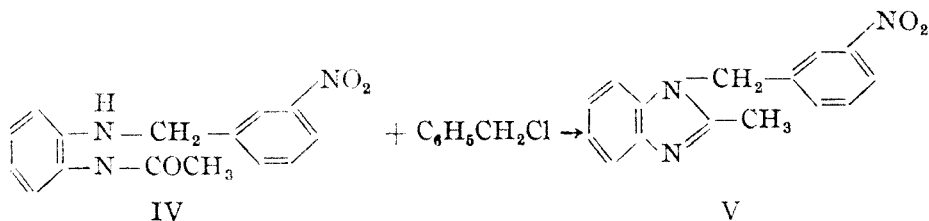
O primă reacție a constat în tratarea N-benzil-o-nitranilinei (II) cu clorură de m-nitrobenzil. Condensarea trebuia să ducă la formarea N-(m'-nitrobenzil)-N-benzil-o-nitranilinei, care, prin reducere, urma să treacă în triamina corespunzătoare, identică cu produsul de reducere al nitraminei I.

Reacția a avut loc însă cu debenzilare concomitentă, formându-se N-(m'-nitrobenzil)-o-nitranilina (III) cunoscută [2].



O altă încercare a constat în tratarea N-acetil-N'-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiaminei (IV) cu clorură de benzil, alchilarea urmînd să aibă loc la atomul de azot aminic. În condițiile reacției efectuate de noi, însă — încălzirea cantităților echi-

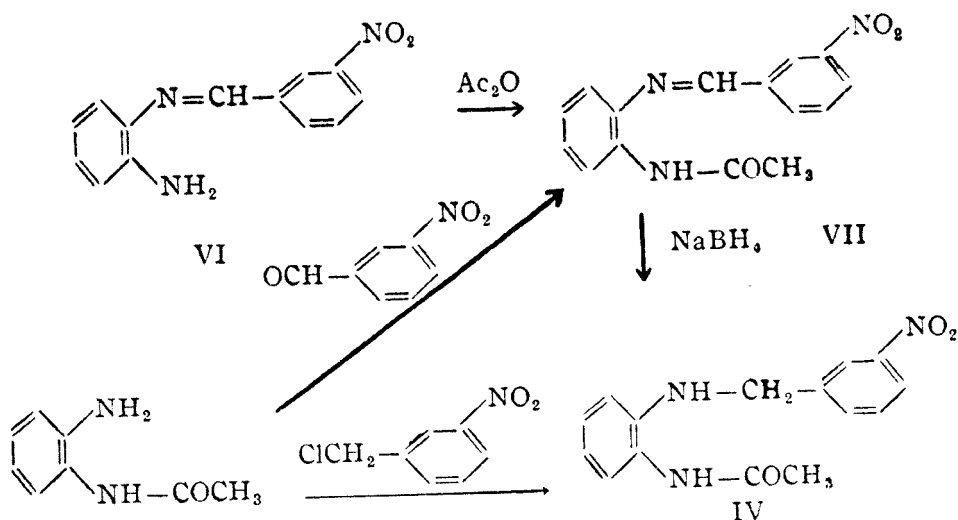
moleculare de componenți în soluție alcoolică — am izolat 1-(m-nitrobenzil)-2-metil-benzimidazolul (V).



Formarea benzimidazolului V poate avea loc și prin simpla fierbere, în mediu acid, a amidei IV. Același benzimidazol V a fost obținut anterior [2], utilizându-se însă un alt produs prim.

Pentru a obține și dovedi structura N-acetil-N'-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiaminei (IV), am plecat de la m'-nitrobenziliden-o-fenilendiamina (VI) [3]. Acetilarea bazei Schiff VI cu anhidridă acetică a dus la formarea N-acetil-N'-(m'-nitrobenzili- den)-o-fenilendiaminei (VII), obținută și prin condensarea o-aminoacetanilidei cu m-nitrobenzaldehydă.

Prin reducerea azometin-derivatului acetilat VII cu NaBH<sub>4</sub>, a rezultat N-acetil-N'-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (IV), identică cu cea obținută prin condensarea directă a acetanilidei cu clorură de m-nitrobenzil.



### Parte experimentală

*N*-(*m'*-Nitrobenzil)-*o*-nitranilina (III). 0,5 g *N*-benzil-*o*-nitranilină (II), 0,2 g clorură de *m*-nitrobenzil, 0,3 g acetat de sodiu anhidru și urme de iod se încălzesc timp de 24 h la 110° în tub închis. Se reia cu alcool și se toarnă în apă. Precipitatul se macerează cu alcool și eter și se recrystalizează din acetonă. Cristale galbene cu p.t. = 163 – 164°. Proba amestecului cu substanța preparată pe altă cale [2] nu dă depresiune a punctului de topire.

1-(*m*-Nitrobenzil)-2-metil-benzimidazol (V)

a) 0,5 g *N*-Acetil-*N'*-(*m'*-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (IV) și 0,25 ml clorură de benzil se fierb cu 10 ml etanol timp de 6<sup>h</sup>. Se duce la sec, se recrystalizează din etanol apos sau benzen – benzină. P.t. = 118°.

b) 0,5 g substanță IV se fierbe timp de 0,5<sup>h</sup> în 10 ml HCl 1:1. Se duce la sec, se neutralizează și se purifică ca mai sus.

Proba amestecului cu substanța preparată pe altă cale [2] nu dă depresiune a punctului de topire.

*N-Acetil-N'-(m'-nitrobenziliden)-o-fenilendiamina (VII).*

a) 1 g m'-Nitrobenziliden-o-fenilendiamină (VI) se tratează cu un mic exces de anhidridă acetică, timp de câteva minute. Se toarnă în apă; după filtrare se recristalizează rapid din etanol. Cristale galbene cu p.t. 145°. Rândament 1 g.

b) Un amestec omogen format din 0,5 g o-aminoacetanilidă și 0,5 g m-nitrobenzaldehydă se încălzește pe baia de apă timp de 15–20'. Amestecul topit se spală cu alcool metilic și se purifică ca mai sus.

$C_{15}H_{13}N_3O_3$  (283,3) calculat: C 63,59; H 4,63; N 14,83

găsit: C 64,02; H 4,89; N 15,12

*N-Acetil-N'-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (IV)*

a) 1 g N-Acetil-N'-(m'-nitrobenziliden)-o-fenilendiamină (VII) se suspendă în 40 ml metanol și i se adaugă, treptat, sub agitare, timp de 0,5<sup>h</sup> 0,5 g NaBH<sub>4</sub>. Soluția formată se încălzește pe baia de apă timp de 5'. Se toarnă în apă ușor alcalinizată. După filtrare se recristalizează din etanol. Cristale galbene deschise cu p.t. 147–148°. Rândament 0,7 g.

b) O soluție formată din 1,8 g o-aminoacetanilidă și 2,2 g clorură de m-nitrobenzil în 10 ml etanol se fierbe pe baia de apă timp de 1<sup>h</sup>. Se duce la sec, se macerează cu eter, se purifică ca mai sus.

$C_{15}H_{13}N_3O_3$  (285,3) calculat: C 63,10; H 5,30; N 14,73

găsit: C 63,54; H 5,12; N 14,56.

(Intrat în redacție la 8 octombrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Ganea și R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2), 89 (1966).
2. I. Ganea și R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 67 (1970).
3. F. F. Stephens și J. D. Bower, J. Chem. Soc., **1949**, 2971.

#### N-m-NITROBENZILIROVANNYE AROMATICHESKIE AMINY

(Резюме)

Обработкой N-бензил-о-нитранилина (II) m-нитробензиловым хлоридом не имеет место реакция конденсации, а реакция дебензилирования, с образованием N-(m'-нитробензил)-о-нитранилина (III).

N-ацетил-N'-(m'-нитробензил)-о-фенилендиамин (IV) с бензиловым хлоридом переходит в 1-(m-нитробензил)-2-метил-бензимидазол (V).

Описаны два метода получения N-ацетил-N'-(m'-нитробензил)-о-фенилендиамин (IV).

#### AMINES AROMATIQUES N-m-NITROBENZYLÉES

(Résumé)

Dans le traitement de la N-benzyle-o-nitraniline (II) au chlorure de m-nitrobenzyle, c'est une réaction non pas de condensation mais de débenzylation qui a lieu, avec formation de N-(m'-nitrobenzyle)-o-nitraniline (III).

La N-Acétyle-N'-(m'-nitrobenzyle)-o-phénylendiamine (IV) avec du chlorure de benzyle passe à 1-(m-nitrobenzyle)-2-méthylebenzimidazol (V).

Deux méthodes sont décrites pour obtenir la N-Acétyle-N'-(m'-nitrobenzyle)-o-phénylendiannine (IV).

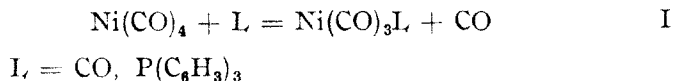




KINETICS, THERMODYNAMICS AND MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  AND THE P-SUBSTITUTED TRIPHENYL-DERIVATIVES OF THE ELEMENTS OF THE FIFTH PRINCIPAL GROUP

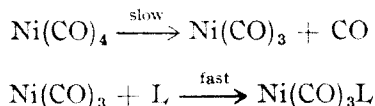
N. ALMÁSI, ŞT. FARKAS and E. CÎMPIANU

The substitution reactions of the type



have been studied by many authors. Kinetic studies on the isotop exchange (marked CO) [1] [2], determination of the CO formed during the reaction [3] as well the kinetic study by means of infrared spectra [4] show that the reaction I is first order with regard to the  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  and is independent of the concentration of L.

In agreement with kinetic data the dissociation of  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  was supposed to be the rate determining step of the reaction:

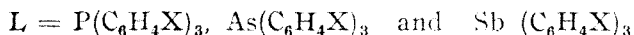


Obtaining different  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values for the CO exchange and for reaction with triphenyl phosphine Kangas et al. [2] presumed the mechanism of these reactions to be different. Day et al [5] have found both reaction to have identical  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  values and the same mechanism. Kangas et al. for reaction I in toluene gave the values  $\Delta H^\ddagger = 21$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = +2$  e.u. ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), while Day et al. report  $\Delta H^\ddagger = 22,3$  kcal/mol and  $\Delta S^\ddagger = +8,4$  e.u.

According to our data, the reactions of arsines and stibines are a reversible process, in opposition to the reaction of triphenyl-phosphines which is a practically irreversible one.

The aim of the present paper is to determine the equilibrium constants, kinetic equation and the activation enthalpy and entropy values for the direct, as well as for the reverse reaction.

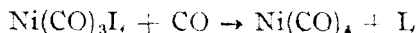
The kinetic and equilibrium measurement were performed for reaction I with the following reactants :



where  $X = H, p-CH_3$  and  $p-Cl$

In all the cases the direct reaction is of first order with identic  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values, the reverse reaction being of the second order.

Consequently, reaction :



is a bimolecular substitution whose  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values depend on the nature of L

**Experimental part. Substances.** The nickel carbonyl was prepared by a proper process and distilled. The phosphines, arsines and stibines were prepared on the basis of literature data [6], [7] and then analysed.

**Solutions.** 0,1 M solution of  $Ni(CO)_4$  was prepared, the concentration being determined by means of the reaction :



The determinations were performed manometrically in a special apparatus described bellow. The prepared solution was stored in autoclave under CO pressure. The concentration of the solution remains unchanged for several months. The phosphines and other substances were weighed on analytical balance and 0,1 M solutions were prepared in toluene.

**Solubility of CO in toluene.** Since literature data [8], [9] are contradictory, we determined the solubility of CO in toluene at different temperatures. Our results are given in the following table :

t°C	z cc/cc
-10	0,166
0	0,160
10	0,168
20	0,168

**Kinetic and equilibrium measurements.** The measurements were performed in a constant volume apparatus, the CO development being followed manometrically. The solutions were saturated with CO at the reaction temperature. The controlled stirring of the mixture enabled us to avoid the region of the slow diffusion. Measurements were performed at 0°, 5°, 12,5° and 20°C.

The scheme of the apparatus is given in fig 1. Apparatus for kinetic and equilibrium determination from CO pressure variation.

**Results and discussion.**  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values, obtained for the practically irreversible reaction between  $Ni(CO)_4$  and phosphines are very close

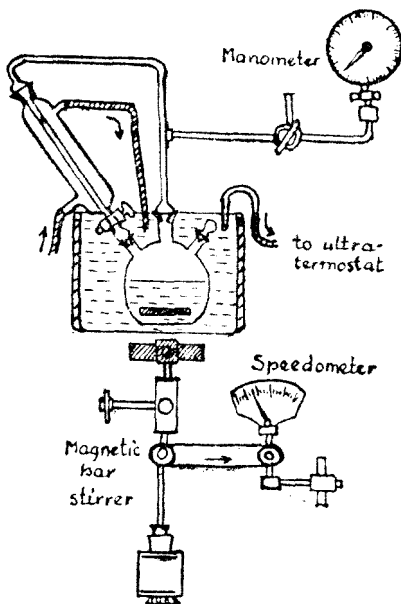


Fig. 1.

to that reported by other authors. For the experimental kinetic curve the following equation is valid :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt.$$

The rate constants at different temperatures, as well as the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values are given in the table 1:

The rate of reaction does not depend on the nature of the nucleus substituent.

The reaction with arsines and stibines is reversible. The equilibrium constant was derived by means of the relation:

$$K = \frac{[x] \cdot [CO_s]}{[a-x] \cdot [b-x]} \quad \text{where}$$

- [a] initial concentration of Ni(CO)<sub>4</sub>
- [b] initial concentration of L
- [x] concentration of Ni(CO)<sub>3</sub>L
- [CO<sub>s</sub>] concentration of CO in solution.

The equilibrium constants at different temperatures for arsines are given in table 2:

*Table 2*

L.	K		
	5°	12,5°	20°
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,37	0,38	0,39
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,86	0,88	0,92
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	5,97 · 10 <sup>-2</sup>	6,84 · 10 <sup>-2</sup>	7,66 · 10 <sup>-2</sup>

The reaction enthalpy and entropy values are given in table 3:

*Table 3*

L.	$\Delta H$ kcal/mol	$\Delta S$ e.u.
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,72	0,61
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,75	2,34
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	1,4	0,46

The equilibrium constants for the stibines are given in table 4:

*Table 4*

L.	K			
	0°	5°	12,5°	20°
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	1,05 · 10 <sup>-1</sup>	1,09 · 10 <sup>-1</sup>	1,16 · 10 <sup>-1</sup>
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	1,82 · 10 <sup>-1</sup>	2,18 · 10 <sup>-1</sup>	2,42 · 10 <sup>-1</sup>
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	1,41 · 10 <sup>-2</sup>	1,72 · 10 <sup>-2</sup>	2,16 · 10 <sup>-2</sup>	—

*Table 1*

L.	k <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup>		
	5°	12,5°	20°
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,07	3,0	8,66
P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,07	3,05	7,8
P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	1,03	2,93	8,33

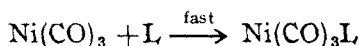
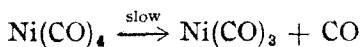
$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= 20,7 \text{ kcal/mol.} \\ \Delta S^\ddagger &= 3,7 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

Table 5

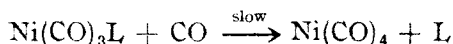
L	$\Delta H$ kcal/mol	$\Delta S$ e.u.
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,2	0,1
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,3	4,9
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	5	9.6

The reaction enthalpy and entropy values are given in table 5:

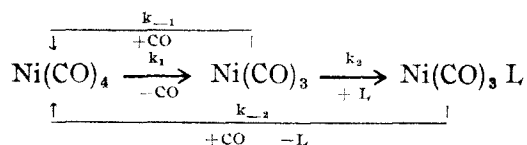
Kinetic equations of the reversible reactions were obtained also by presuming the direct reaction to be determined by the monomolecular step and the reverse reaction by the bimolecular one:



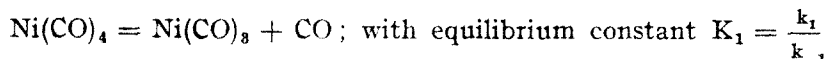
and



The general scheme of these reactions is the following:



with the following equilibria:



and



with the equilibrium constant:

$$K = \frac{k_1}{k_{-2}} \quad \text{since } k_1 \ll k_2.$$

For the formation rate of the Ni(CO)<sub>3</sub>L we can write:

$$\frac{d[\text{Ni(CO)}_3\text{L}]}{dt} = k_2[\text{Ni(CO)}_3][\text{L}] - k_{-2}[\text{Ni(CO)}_3\text{L}][\text{CO}_s] = \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

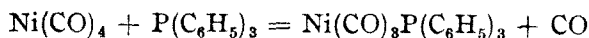
while the formation rate of the intermediary Ni(CO)<sub>3</sub> is expressed as follows:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Ni(CO)}_3]}{dt} &= k_1[\text{Ni(CO)}_4] - k_2[\text{Ni(CO)}_3][\text{L}] - k_{-1}[\text{Ni(CO)}_3][\text{CO}_s] = \\ &= k_1[\text{Ni(CO)}_4] - (k_2[\text{L}] + k_{-1}[\text{CO}_s])[\text{Ni(CO)}_3] \end{aligned} \quad (2)$$

According to Day et al [10] for the competitive reactions:



and



the following data are valid :

conc.	$k_1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ at } 10^\circ\text{C}$		
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{Ni}(\text{C}^{16}\text{O})_4$	$\text{Ni}(\text{C}^{16}\text{O})_3(\text{C}^{18}\text{O})$	$\text{Ni}(\text{C}^{16}\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
0	12,5	12,5	0
0,005	12,5	2	10,5
0,05	12,5	0	12,5

the initial concentration being :

$$\begin{aligned} [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] &= \text{variable} \\ [\text{Ni}(\text{CO})_4] &= 0,05 \text{ M} \\ [\text{CO}^{18}] &= 0,005 \text{ M} \end{aligned}$$

In our case the initial concentrations are :

$$\begin{aligned} [\text{L}] &= 0,05 \text{ M} \\ [\text{Ni}(\text{CO})_4] &= 0,05 \text{ M} \\ [\text{CO}] &= 0,007 \text{ M} \end{aligned}$$

so we have :

$$k_2 [\text{L}] \gg k_{-1} [\text{CO}_s]$$

Thus, relation (2) becomes :

$$\frac{d[\text{Ni}(\text{CO})_3]}{dt} = k_1 [\text{Ni}(\text{CO})_4] - k_2 [\text{L}] [\text{Ni}(\text{CO})_3] \quad (3)$$

By presuming the concentration of the intermediate to be small stationary (from 3) we have :

$$k_1 [\text{Ni}(\text{CO})_4] = k_2 [\text{L}] [\text{Ni}(\text{CO})_3] \quad (4)$$

By introducing (4) in (1) we have :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{Ni}(\text{CO})_4] - k_{-2} [\text{Ni}(\text{CO})_3 \text{L}] [\text{CO}_s] \quad (5)$$

or

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [a - x] - k_{-2} [x] [\text{CO}_s]$$

At equilibrium we have :

$$\frac{dx}{dt} = 0 ; k_1 [a - x_2] = k_{-2} [x_2] [\text{CO}_s] \quad (6)$$

where :

- [a] initial concentration of  $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- [x] concentration of  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  at moment t
- [ $x_e$ ] concentration of  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  at the equilibrium
- [ $\text{CO}_g$ ] concentration of CO in solution at moment t
- [ $\text{CO}_e$ ] concentration of CO in solution at equilibrium

By introducing the values of  $k_{-2}$  from (6) into (5) we obtain :

$$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x] - \frac{k_1[a - x_e]}{[x_e] \cdot [\text{CO}_e]} [x] \cdot [\text{CO}_g] \quad (7)$$

i - e.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1[a][x_e][\text{CO}_e] - k_1[x][x_e][\text{CO}_e] + [a - x_e][\text{CO}_g]}{[x_e] \cdot [\text{CO}_e]}$$

and by using the notation :

$$\frac{[x_e][\text{CO}_e] + [a - x_e][\text{CO}_g]}{[x_e] \cdot [\text{CO}_e]} = m$$

the following differential equation is obtained :

$$\frac{dx}{dt} = k_1[a] - k_1m[x] = mk_1\left[\frac{a}{m} - x\right]$$

where the value of "m" is known for every "t" since  $[\text{CO}_g]$  is a function of the CO pressure in the gaseous phase, read on the manometer, while  $[x_e]$  and  $[\text{CO}_e]$  are constants also determined experimentally.

By integration, and taking in account that for  $t = 0$  we have  $[x] = 0$ , we obtain :

$$k_1 = \frac{1}{mt} \ln \frac{\frac{a}{m}}{\left[\frac{a}{m} - x\right]} \quad (9)$$

By using (for the reaction of arsines and stibines) the experimentally obtained values of  $[x]$  and "m" for different times "t" the above relation gives for  $k_1$  constant values. The values of  $k_1$ ,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  for the direct reaction of arsines are given in table 6 :

Table 6

L	$k_1 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$		
	5°	12,5°	20°
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1,28	3,59	9,76
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	1,23	3,54	10,34
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	1,21	3,34	—

$$\Delta H^\ddagger = 21,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 6,9 \text{ e. u.}$$

The values of  $k_1$ ,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  for the direct reaction of stibines are given in table 7:

Table 7

L	$k_1 10^3 \text{ sec}^{-1}$		
	5°	12,5°	20°
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,55	4,38	11,6
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,40	4,64	11,6
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	1,55	4,33	—

$$\Delta H^\ddagger \approx 21,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 6,9 \text{ e.u.}$$

An increase of the rate constants can be observed in the series; phosphine, arsine and stibine, though the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values of these reactions are very close to each other.

The values of  $k_{-2}$  and the  $\Delta H_i^\ddagger$  and  $\Delta S_i^\ddagger$  of the reverse reactions have been calculated according to relation:

$$K = \frac{k_1}{k_{-2}}$$

For the reaction of arsines the  $k_{-2}$ ,  $\Delta H_i^\ddagger$  and  $\Delta S_i^\ddagger$  values are given in the table 8:

Table 8

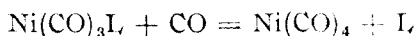
L	$k_{-2} 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$			$\Delta H_i^\ddagger$	$\Delta S_i^\ddagger$
	5°	12,5°	20°		
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3,2	9,4	24,8	21,1	6,3
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,4	4,0	11	21,1	4,9
As(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	20,1	48	—	19,3	6,4

For the reaction of stibines the  $k_{-2}$ ,  $\Delta H_i^\ddagger$  and  $\Delta S_i^\ddagger$  values are given in the table 9:

Table 9

L	$k_{-2} \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$				$\Delta H_i^\ddagger$	$\Delta S_i^\ddagger$
	0°	5°	12,5°	20°		
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	1,47	4,01	10,04	20,3	6,8
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	0,77	1,85	4,76	19,2	1,9
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	6,17	9,01	21	—	16,5	-2,7

The equilibrium constants as well as the  $\Delta H_i^\ddagger$  and  $\Delta S_i^\ddagger$  values of the reverse reaction depend on the nature of the L group. A group with electron attractive character (Cl) increase the rate of the reverse reaction



as for each SN<sub>2</sub> type reaction.

Nevertheless, we cannot speak of a classical nucleophilic substitution, since in this case the reaction involves the simultaneous formation or breaking of both  $\sigma$  and  $\pi$  bonds.

In the case of the Ni = P bond (in the  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ ) the component plays an important role it is formed due to the interaction of the  $3d_\pi$  electrons of the nickel and the empty  $3d_\pi$  orbital of the phosphorus. Therefore the equilibrium of the reaction:  $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3 = \text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3 + \text{CO}$  is completely shifted, and the reaction is practically irreversible. In the case of the Ni = As and Ni = Sb bonds the  $\pi$  components are formed by the  $3d_\pi$  orbital electrons of the nickel, the  $4d_\pi$  orbital of the arsenic and the  $5d_\pi$  orbital of the antimony, respectively. The overlap of these orbitals is small, and the role of the  $\pi$  bond is also small in Ni = As, and especially in Ni = Sb. For this reason the formation reaction of these compounds becomes reversible. The equilibrium constant of the reaction of stibines with  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  is smaller than the equilibrium constant of the reaction of arsines.

The larger contribution of the  $\sigma$  bond in  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$  as compared with  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ , can be seen from the larger sensitivity of the  $\Delta H_i^\ddagger$  values to the influence of the ring substituent in the case of the stibine.

(Received December 7, 1970)

#### B I B L I O G R A P H Y

1. F. Basolo and A. Woicicki, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 520 (1921).
2. L. R. Kangas, R. F. Heck, P. M. Henry, S. Breitschaft, E. M. Thornton and F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2334/(1966).
3. R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 657 (1963).
4. R. J. Angelici and B. E. Leech, J. Organometal. Chem., **11**, 293 (1968).
5. J. P. Day, F. Basolo and R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1925 (1968).
6. H. Pietsch, Chem. Ber., **37**, 4621 (1904).
7. P. Pfeiffer, H. Pietsch and J. Hetter, Chem. Ber., **37**, 4620 (1904).
8. G. Just Z. Phys. Chem., **37**, 342 (1901).
9. F. W. Skirrow Z. Phys. Chem., **41**, 139 (1902).
10. J. P. Day, F. Basolo and R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6927 (1968).

#### CINETICA, TERMODINAMICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DINTRE $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ȘI TRIFENIL- DERIVAȚII p-SUBSTITUIȚI AI ELEMENTELOR DIN GRUPA V-A PRINCIPALĂ

(R e z u m a t)

A fost urmărită cinetica și echilibrul reacției I. Pe baza datelor cinetice s-a stabilit mecanismul acestei reacții: etapa directă are loc în două etape, dintre acestea prima — disocierea  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -ului — este lentă, determinată de viteza de reacție. Reacția inversă este o substituție bimoleculară decurgând într-o singură etapă.

Datele asupra echilibrului au permis să se tragă concluzia că în complexii care se formează conform reacției I, ponderea legăturii  $\pi$  descreește în ordinea Ni = P, Ni = As și Ni = Sb.

Rolul mărit al legăturii  $\sigma$  în complexii stibinei urmează din sensibilitatea mărită a valorilor  $\Delta H_i^\ddagger$  (căldura de activare a reacției inverse) față de substituentul de pe nucleu.



КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МЕЖДУ  $Ni(Co)_4$  И П-ЗАМЕЩЁННЫМИ ТРИФЕНИЛПРОИЗВОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТОВ V-ОЙ ГЛАВНОЙ ГРУППЫ

(Резюме)

Авторы изучали кинетику и равновесие реакции I. На основе кинетических данных был установлен механизм этой реакции: прямая реакция имеет место в двух этапах, из них первый этап — диссоциация  $Ni(Co)_4$  — является медленным и определяет скорость реакции. Обратная реакция является бимолекулярным замещением, происходящим в одном этапе.

Данные о равновесии позволили сделать вывод, что в комплексах, образующихся согласно реакции I, вес связи  $\pi$  убывает в порядке  $Ni = P$ ,  $Ni = As$  и  $Ni = Sb$ .

Растущая роль связи  $\sigma$  в комплексах вытекает из повышенной чувствительности значений  $\Delta H_i^\ddagger$  (теплота активации обратной реакции) к заместителю из ядра.

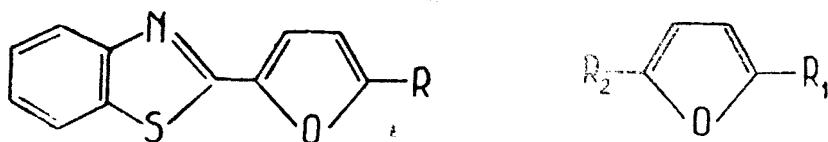


## DERIVATIVES OF FURAN (X)\*

### 5-(2-Benzothiazolyl)-2-formyl-furan

VALER FĂRCĂȘAN and FLORICA PAIU

As a part of our researches in the furan series we are investigating the preparation of 5-benzothiazolyl (2')-furan (I) derivatives, in order to get more information about the interaction of the furan and the benzothiazol rings in I, and to obtain products with potentially interesting biological activity. Among



- |   |  |
|---|--|
| I: R = H  | IV: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = CSNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                      |
| II: R = CHO   | V: R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H   |
| III: R = CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  | X: R <sub>1</sub> = CHNOH; R <sub>2</sub> = H  |
| VI: R = CHNOH   | XI: R <sub>1</sub> = CHNNHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = H |
| VII: R = CHNNHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | XII: R <sub>1</sub> = CHNNHCONH <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = H  |
| VIII: R = CHNNHCONH <sub>2</sub>  |  |
| IX: R = CHNNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                  |  |

the substances which may be valuable as starting materials for the synthesis of compounds of the above mentioned type, the aldehydes are very favourably situated.

This prompted us to formylate I by using the Vilsmeier-Haack method [2], first applied in the furan series by Traynelis et al. [3]. The product isolated as a result of this reaction is the 5-(2-benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II). Indeed, in the IR spectrum of II the characteristic bands for the carbonyl group of aldehydes, *i.e.*  $\nu_{\text{CO}}$  and  $\nu_{\text{CH}}$  [4], are observable at  $1680 \text{ cm}^{-1}$  and  $2873 \text{ cm}^{-1}$  respectively. The elemental analysis of the compound and of some of its condensation products prove that only one formyl group is present. Taking into account the electrophilic nature of the active species of the reagent used in the Vilsmeier-Haack reaction and the distribution of the electronic density in 5-benzothiazolyl (2')-furan (I) an attack in posi-

\* Part IX see [1].

Table 1

**Formylation of V and I. Formylating agent:**  
**dimethyl-formamide and phosphorous oxychloride.**  
**Temperature: 100°C**

Starting substance	Time (hours)	Yielded formylated product (%)
Furan (V)	0.5	64 (3)
5-Benzothiazolyl(2')-furan (I)	0.5	45
	2	69.5

We characterized the 5-(2-benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II), by preparing the oxime (VI), the 2,4-dinitrophenylhydrazone (VII), the semicarbazone (VIII) and the thiosemicarbazone (IX).

It appeared of interest to us to establish whether by the condensation of II with the hydroxylamine, the  $\alpha$  or the  $\beta$  form of the oxime is obtained. A. Palm and H. Werbin [5] show that the 3100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range of the IR spectrum can be used in making such assignments. We recorded therefore the IR spectrum of VI and noted that in the 3100–3300  $\text{cm}^{-1}$  range this substance presents broad bands which cannot be used for the above mentioned purpose. The aspect of the spectrum in this region can be explained by the existence of hydrogen-bonds between the OH group and the benzothiazolic nitrogen. A similar behaviour was reported in the case of the oximes of 2-formyl- and 4-formyl-pyridine [6].

We intend to try, in subsequent studies to obtain information about the interaction of the furan and benzothiazol rings in 5-benzothiazolyl (2')-furan (I), by monitoring the kinetics of the condensation of II with some reagents such as hydroxylamine, 2,4-dinitrophenylhydrazine and semicarbazide. In order to find characteristic maxima which could make possible a spectrophotometric survey of the above mentioned processes, we recorded the electronic spectra, in the 265–600 nm range of the substances II, VI, VII, VIII and of the corresponding derivatives of furfural: X, XI and XII. The maxima and the molar absorptivities are listed in table 2.

Table 2

Electronic spectra. Absorption maxima and molar absorptivities\*

Compound	$\lambda_{\text{nm}}$ ( $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$ )
Derivatives of furfural (V)	270 (18.1)
$\alpha$ -Oxime (X)	
2,4-Dinitrophenylhydrazone (XI)	298 (11.6), 394.5 (36.3)
Semicarbazone (XII)	295.5 (26.9)
5-(2-Benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II)	318 (30.3)
Derivatives of 5-(2-benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II)	
-Oxime (VI)	343 (37.3), 361 (28.2)
2,4-Dinitrophenylhydrazone (VII)	289 (11.2), 340 (17.6), 428 (31.6), 544 (11.2)
Semicarbazone (VIII)	276.5 (12.0), 364 (30.6)

\*For the derivatives XI [7,8,9] and XII [10] only spectral data in other solvents were reported.

on 2 is to be expected. This is confirmed by the fact that the same product, namely the anilide of 5-(2-benzothiazolyl)-furan-2-carboxylic acid (III), is formed either by starting from II or from furan-2,5-dicarboxylic acid dithioanilide (IV) [1].

By comparing the yields obtained in the formylation of furan (V) [3] and of 5-benzothiazolyl (2')-furan (I) (table 1) the electron-attracting effect of the benzothiazol ring, which lowers the electronic density in the 2 position of the furan ring is clearly pointed out.

The derivatives of 5-(2-benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II), namely VI, VII, VIII and IX were also prepared in a search for substances which could present interest from the biological point of view. Such biological activities can indeed be expected in this field, inasmuch as fungicidal actions were reported for the 5-benzothiazolyl (2')-furan (I) [11] and there are considerable number of papers pointing out important biological actions of oximes [12], nitrophenylhydrazones [13], semicarbazones [14] and thiosemicarbazones [15] within the furan series\*.

**Experimental\*\*.** 5-(2-Benzothiazolyl)-2-formyl-furan (II)

a) 30 ml dimethyl-formamide were treated dropwise, under external cooling with ice, with 10 ml phosphorous oxychloride and then with a solution of 5 g I in 25 ml dimethyl-formamide. The mixture was heated for 2 hours at 100°C on a oil-bath, then poured into 500 g ice-water. The pH was then adjusted to 6 with a 30% solution of sodium acetate and the precipitate filtered. The crude product, 4.9 g, was recrystallized from 50 ml glacial acetic acid yielding 4 g (69.5%) pure II, white-yellow needles, m.p. 176°C. The substance can be recrystallized also from methanol or xylene.

$C_{12}H_7NO_2S$  (229.2) Calcd. C 62.43 H 3.07 N 6.11  
Found C 61.95 H 3.18 N 6.63

*Observation.* In the crude product, unreacted I was detected by thin-layer chromatography performed on Silicagel G, using acetone as solvent and toluene as eluent. The chromatograms were developed using iodine vapours.

b) From 1 g I working under the conditions given by Traynelis *et al.* for the formylation of furan [3], 0.52 g (45.2%) II were obtained.

*Oxime (VI).* 2.1 g hydroxylamine hydrochloride dissolved in 6 ml water were treated with a solution of 3.5 g potassium hydroxide in 3.5 ml water and then added to a solution of 2.8 g II in 250 ml ethanol. The mixture was heated on a steam-bath for 2 hours, then poured into 500 ml water and acidified with diluted sulfuric acid. The precipitate was filtered and washed with water, yielding 2.9 g (95.5%) crude product. This was recrystallized from amyl alcohol. The pure substance, white-yellow needles, m. p. 212°C, is poorly soluble in hot benzene or chloroform and can be recrystallized from glacial acetic acid.

$C_{12}H_8N_2O_2S$  (244.3) Calcd. N 11.46  
Found N 11.98

*2,4-Dinitrophenylhydrazone (VII).* To 0.2 g II dissolved in 20 ml boiling ethanol, 20 ml of a saturated solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine in ethanol (which was treated with concentrated hydrochloric acid until the solution turned yellow) were added and the mixture heated on a steam-bath for 15 minutes. The hot mixture was filtered and the precipitate washed with boiling ethanol. The crude product, 0.17 g (47.2%), was recrystallized from glacial acetic acid to which a few drops of dimethyl-formamide were added. Red needles, m.p. 274°C, soluble in hot dimethyl-formamide and benzene, but not in chloroform.

$C_{18}H_{11}N_5O_5S$  (409.4) Calcd. C 52.56 H 2.70 N 17.10  
Found C 52.60 H 3.00 N 17.52

*Semicarbazone (VIII).* 0.12 g semicarbazide hydrochloride dissolved in 0.4 ml water were treated with a solution of 0.2 g potassium hydroxide in 0.2 ml water. The mixture was added to 0.23 g II in 25 ml ethanol, and heated on the steam-bath for 30 minutes. After cooling the precipitate was filtered. 0.2 g (69.6%) crude product were thus obtained. Recrystallization from a small amount of dimethyl-formamide yielded white yellow prisms, m.p. 304°C, poorly soluble in glacial acetic acid, benzene and chloroform.

$C_{13}H_{10}N_4O_2S$  (286.3) Calcd. N 19.57  
Found N 18.83

\* Only a few references were selected for quotation here.

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

The electronic spectra were recorded in dimethyl-formamide 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 elemental analyses and the recording of spectra were performed in the laboratories of the Institute of Chemistry of the Ministry of Education, Cluj.

*Thiosemicarbazone (IX)*. To 0.23 g II dissolved in 25 ml ethanol, a solution of 0.1 g thiosemicarbazide in 2 ml ethanol were added. The mixture was boiled on the steam-bath for 1 hour, then poured into 100 ml water and the precipitate filtered. The crude product, 0.2 g (66%) was recrystallized from xylene. Yellow crystals, m.p. 212°C, soluble in glacial acetic acid, chloroform and hot isoamyl alcohol.

$C_{13}H_{10}N_4OS_2$  (302.4) Calcd. N 18.52  
Found N 18.63

The derivatives of furfural, X [16], XI [17] and XII [18], were prepared after literature data.

(Received December 7, 1970)

#### REFERENCES

1. V. Fărcășan and Florica Painu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chim., **15** (2), 145 (1970).
2. A. Vilsmeier and A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 121 (1927).
3. W. J. Traynelis, J. J. Miskel and J. K. Sowa, J. Org. Chem., **22**, 1269 (1957).
4. M. Avram and Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu și aplicații în chimia organică*, Ed. tehnică, București, 1966, p. 402.
5. A. Palm and H. Werbin, Canad. J. Chem., **31**, 1004 (1953).
6. D. Hadži and L. Premru, Spectrochim. Acta, **23** A, 35 (1967).
7. P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 1372.
8. C. J. Timmons, J. Chem. Soc., **1957**, 2613.
9. I. N. Nazarov, L. A. Kazitsyna and I. I. Zaretskaya, Zhur. Obshchei. Khim., **27**, 606 (1957).
10. R. F. Raffaui, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 753 (1950).
11. Gh. Miron and Gh. Ripeanu, Comunicările Acad. R.P.R., **11**, 241 (1961).
12. M. Weintraub and W. G. Kemp, Canad. J. Microbiol., **1**, 549 (1955).
13. E. Jenev and T. Zsolnai, Zentralbl. Bacteriol. Parasitenk. Infektionskg., Hyg., Abt. I. Orig., **204** (3), 430 (1967).
14. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, Ed. tehnică, București, 1966, ed. II-a p. 561.
15. R. Donovan, F. Pansy, G. Tryker and J. Bernstein, J. Bac., **59**, 667 (1950).
16. O. L. Brady and R. F. Goldstein, J. Chem. Soc., **1927**, 1959.
17. A. Purgotti, Gazz. chim. Ital., **24**, I, 568 (1894).
18. G. Knöpffer, Monatsh., **31**, 95 (1910).

#### DERIVAȚI AI FURANULUI (X)

##### 5-(2-Benzotiazolil)-2-formil-furanul

##### (R e z u m a t)

Prin formilarea 5-benzotiazolil-(2')-furanului (I), în condițiile reacției Vilsmeier-Haack [2], s-a obținut 5-(2-benzotiazolil)-2-formil-furanul (II), de la care s-a ajuns apoi la producții de condensare VI, VII, VIII și IX.

Comparând randamentele cu care se formează, în aceleași condiții I și furanul, se poate pune în evidență efectul atrăgător de electroni al nucleului benzotiazolic, care se manifestă în molecula 5-benzotiazolil-(2')-furanului (I).

Se înregistrează spectrele electronice în domeniul 265–600 nm pentru compușii II, VI, VII, VIII și derivații corespunzători ai furfuralului: X, XI și XII.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (X)  
5-(2-Бензотиазолил)-2-формил-фуран  
(Резюме)

Формилированием 5-бензотиазолил (2')-фурана (I), в условиях реакции Вильсмейер-Хаака (2), был получен 5-(2-бензотиазолил)-2-формил-фуран (II), из которого были получены продукты конденсации VI, VII, VIII и IX.

Сравнивая выходы, с которыми формилируются в тех же условиях I и фуран, можно выявить электроннопритягательный эффект бензотиазолового ядра, который проявляется в молекуле 5-бензотиазолил (2')-фурана (I).

Записываются электронные спектры в области 265--600 нм для соединений II, VI, VII, VIII и для соответствующих производных фурфурола: X, XI и XII.





## DESPRE ACRIDONE (XXXIX)

Condensarea 2.4-dinitro-benzaldehidei cu eteri fenolici

MARIA IONESCU și IONEL HOPÂRTEAN

În urma încercărilor făcute anterior [1, 2] pentru extinderea metodei Tănăsescu [3] de sinteză a acridonelor, plecînd de la o-nitrobenzaldehyde și benzeni substituiți, am arătat că se pot obține prin această reacție polimetoxiacridone.

Este semnalată prepararea 3-nitro-6-metoxiacridonei, prin condensarea 2.4-dinitrobenzaldehydei cu anisolul, în prezența acidului polifosforic la temperatură de 150° și se afirmă că utilizînd ca agent de condensare acid sulfuric conc. în exces, reacția nu are loc [4].

Dacă însă se aplică tehnica de lucru [1] în mediu de acid acetic glacial, cu cantități stoechiometrice de acid sulfuric, am stabilit că reacția are loc și decurge cu randament mai bun, la un raport molar 1:2 între 2.4-dinitrobenzalhidă și anisol, lăsînd amestecul de reacție timp de 5–6 zile la temperatura camerei la întuneric sub agitare. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

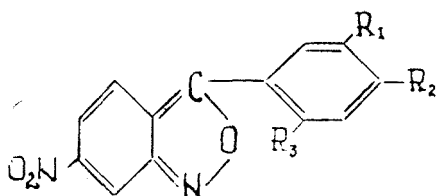
*Tabel 1*

2,4-D.N.B.* g.	Anisol g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ml	Timp ore	Randament %
1	1,1	0,6	24	—
1	1,1	0,6	48	3–4
1	1,1	0,6	96	14–15
1	1,1	0,6	100	19–20
1	1,1	0,6	124	17
1	1,1	0,8	100	15–16
1	1,1	1	100	13
1	1,1	1,5	100	10
1	1,1	2	100	7

\* 2,4 -- D.N.B. = 2,4 - dinitro-benzaldehidă.

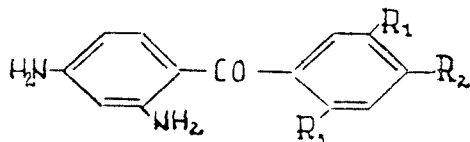
Produsul principal al reacției de condensare între 2.4-dinitrobenzalhidă și anisol este 6-nitro-4'-metoxi-C-fenilantranilul (I) de la care prin reducere se for-

mează 2,4-diamino-4'-metoxibenzofenona (II), care benzoilată duce la 2,4-dibenzoilamino-4'-metoxibenzofenonă (III) :



I ( $R_1, R_3 = H; R_2 = OCH_3$ )

IV ( $R_1, R_3 = OCH_3; R_2 = H$ )



II ( $R_1, R_3 = H; R_2 = OCH_3$ )

Referitor la condensarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu dimetil-eterul hidrochinonei, am urmărit reacția sub acțiunea acidului fosforic ( $d = 1,70$ ) obținând 6-nitro-2'-5'-dimetoxi-C-fenilantranilul (IV). În tabelul 2 sînt date rezultatele optime obținute folosind ca agent de condensare acidul sulfuric [1], acidul polifosforic [2] și acidul fosforic.

Tabel 2

Agentul de condensare	Timp de reacție în ore	Randament %
$H_2SO_4$ ( $d = 1,84$ )	24	15
A.P.F.*	8	21,60
$H_3PO_4$ ( $d = 1,70$ )	8	17-18

\* A.P.F. = acid polifosforic.

În urma acestui studiu comparativ se poate afirma că utilizarea acidului polifosforic este avantajoasă deoarece duce la îmbunătățirea randamentului în antranil (IV) și la scurtarea timpului de reacție.

### Partea experimentală

6-Nitro-4'-metoxi-C-fenilantranilul (I). Într-un flacon cu dop rodat se introduc 1 g. 2,4-dinitrobenzaldehydă, 1,1 g anisol, 6 ml. acid acetic glacial și sub agitare continuă în picături se adaugă 0,6 ml acid sulfuric conc. ( $d = 1,84$ ). Amestecul de reacție se menține la temperatura camerei 4-5 zile, la întineric, agitînd cît mai des posibil. Amestecul de reacție se închide la culoare, se adaugă apă, cînd se obține un precipitat cleios. Apa se decantează, iar precipitatul se macerează cu eter. După macerare se obține un precipitat care se filtrează, usucă și recristalizează din acid acetic glacial obținînd 0,25-0,26 g substanță de culoare galbenă p.t. 213-214°. Substanța este insolubilă în apă, eter, greu solubilă în alcool, solubilă în acid acetic, dioxan la cald.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$  (270,2) calculat C 62,22 H 3,72 N 10,36  
găsit C 62,10 H 3,73 N 10,48

2,4-Diamino-4'-metoxibenzofenona (II). Într-un balon cu fund rotund se introduc 0,2 g antranil (I), 10 ml etanol 96%; amestecul se încălzește la fierbere, în continuare se introduc 15 ml apă fierbinte, 0,2 g clorură de calciu, și în porțiuni mici 2,2 g. pulbere de zinc. Se refluxează 3 ore și 30 de minute, agitînd continuu. Soluția se filtrează cînd depune la răcire o substanță slab gălbuie care se recristalizează din etanol. Substanța separată topește la 171-172°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$  (242,3) calculat C 69,40 H 5,82 N 11,56  
găsit C 69,58 H 5,93 N 11,48

2,4-Dibenzoilamino-4'-metoxibenzofenona (III). Într-un balon cu fund rotund se introduc 0,1 g benzofenonă (II), 20 ml hidroxid de sodiu 10%, 0,3 ml clorură de benzoil. Se agită trei ore. Soluția se filtrează, iar substanța solidă, separată după uscare, se fierbe de trei ori cu cîte 20 ml de apă. Produsul

se filtrează la cald, usucă și recristalizează din etanol 96%, la răcire depune o substanță incoloră p.t. 183–184°.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$  (450,5) calculat C 74,65 H 4,11 N 6,21  
găsit C 74,63 H 5,03 N 6,49

*Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul hidrochinonci în prezența acidului fosforic.* Se introduce într-un flacon cu dop rodat 1 g. 2,4-D.N.B., 2,10 g. dimetileterul hidrochinonei, 8 ml, acid fosforic ( $d = 1,70$ ). Amestecul de reacție se încălzește în etuvă, la temperatura de 80°, timp de 8 ore, agitând cât mai des posibil. În timpul reacției se observă o închidere a culorii amestecului. După terminarea reacției se adaugă 200 ml apă sub agitare continuă; precipită un produs cleios galben murdar. Se decantează apa, spălând precipitatul cu multă apă pentru îndepărtarea excesului de acid fosforic.

În continuare produsul brut se macerează cu eter, în care 2,4-D.N.B. și dimetileterul hidrochinonei sînt foarte solubile, ceea ce permite îndepărtarea lor din produsul de reacție. Substanța rămasă după filtrare și uscare se recristalizează din acid acetic glacial, din care se separă cristale aciculare de culoare galbenă, p.t. 213–214°, care s-au dovedit a fi antranilul (IV), identic cu cel obținut anterior [1,2].

$C_{15}H_{12}N_2O_3$  (300,3) calculat C 59,99 H 4,02 N 9,33  
găsit C 60,10 H 4,20 N 9,49

(Intrat în redacție la 7 decembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 77 (1970).
2. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (2), 67 (1970).
3. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, (4) **39**, 1443 (1926).
4. I. Tănăsescu, L. Almăși și A. Hantz, Studii și cercetări de Chim. Fil. Cluj, **11**, 105, 115 (1960).

#### ОБ АКРИДОНАХ (XXXIX)

*Конденсация 2,4-динитро-бензальдегида фенольными эфирами*

(Резюме)

В статье приводится реакция между 2,4-динитро-бензальдегидом и анизолом в присутствии концентрированной серной кислоты, в среде ледяной уксусной кислоты, когда получается 6-нитро-4'-метокси-С-фенилантранил (I). Изоксазольный цикл антранила (I) был открыт восстановительно с получением бензофенона (II), который путём обработки бензоилловым хлоридом привёл к образованию дибензоилпроизводного (III).

Обсуждается влияние реакционной среды: серная, полифосфорная и фосфорная кислота, на реакцию конденсации между 2,4-динитро-бензальдегидом и диметилэфиром гидрохинона.

Основным продуктом реакции является антранил (IV).

#### SUR LES ACRIDONES (XXXIX)

*Condensation de la 2,4-dinitro-benzaldéhyde par les éthers phénoliques*

(Résumé)

On présente dans ce travail la réaction entre 2,4-dinitro-benzaldéhyde et anisol en présence d'acide sulfurique conc. et en milieu d'acide acétique glacial, lorsqu'on obtient le 6-nitro-4-métoxy-C-phénylanthranyle (I). Le cycle isoxazolique de l'anthranyle (I) a été ouvert par réduction avec obtention de benzo-phénone (II), qui par traitement au chlorure de benzoyle a abouti à la formation du dibenzoyledérivé (III).

On discute l'influence du milieu de réaction: acide sulfurique, polyphosphorique et phosphorique, sur la réaction de condensation entre 2,4-dinitro-benzaldéhyde et diméthyléther-hydroquinone.

Le produit principal de la réaction est l'anthranyle (IV).



## DESPRE INFLUENȚA PRETRATAMENTULUI ELECTRODULUI INDICATOR ASUPRA PARAMETRILOR TITRĂRII POTENȚIOMETRICE (III)

Electrodul de Pd-luciu în titrarea  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$

C. LITEANU și IOVANCA HAIDUC

**Introducere.** În comportarea unui electrod indicator din metale nobile (Pt, Pd, Au, Ag) un rol important îl are nu numai natura dar și „istoricul” electrodului. Astfel, electrodul de platină folosit în titrarea potențiometrică redox se comportă diferit în funcție de pretratamentele la care este supus electrodul înaintea titrării [1]. Această comportare se datorește faptului că prin diferite tratamente (prepolarizare anodică, catodică, oxidare sau reducere chimică) pot să apară sau să dispară centre active de pe suprafața electrodului. Cum procesul trecerii electronilor de la electrod-sistem redox are loc nu pe toată suprafața ci pe aceste centre active [2], de starea suprafeței electrodului va fi influențat întregul proces de electrod.

La studiul supratensiunii hidrogenului pe paladiu s-a găsit că oxidarea electrochimică și chimică (calcinarea în flacără) măresc mult activitatea electrodului [3, 4]. Electrozii de paladiu puternic oxidați s-au dovedit mai activi pentru oxidarea acidului formic [5, 6], iar oxigenul absorbit electrochimic inhibă practic procesul de oxidare a acidului formic [7].

Pretratamentele electrochimice al electrodului indicator se poate face galvanostatic sau potențiostatic. Studii privind oxidarea anodică a paladiului [8–12], au arătat că pe suprafața electrodului se adsorbe oxigenul sau se formează oxizii de PdO și PdO<sub>2</sub>, în funcție de potențialul de polarizare și de mediul (acid, bazic) în care are loc polarizarea. În mediu de acid sulfuric 1 N la polarizare anodică s-au găsit următoarele trei domenii: la 0,3 V (față de ENH) are loc ionizarea hidrogenului absorbit și adsorbit pe electrod, la 0,5–0,7 V este domeniul stratului dublu, iar la potențiale mai mari decât 0,7 V este domeniul adsorbției oxigenului și al formării oxizilor.

Noi am încercat să prepolarizăm potențiostatic electrodul de paladiu în aceste trei domenii de potențial, pentru a vedea influența lor în comportarea electrodului de Pd-luciu în titrarea potențiometrică redox a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  cu  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Partea experimentală.** Soluțiile 0,1 N de  $\text{FeSO}_4$  și 0,1 N de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  în acid sulfuric 1 N s-au preparat din reactivi p.a. în apă bidistilată.

La titrare au fost înregistrate curbele derivate  $\frac{dE}{dV} - V$ , cu un polarograf Radelkis-r tip OH-102. Pentru adaos de reactiv s-a folosit o biuretă automată cu piston.

Pretratamentul electrodului s-a făcut potențiosstatic folosind tot polarograful Radelkis-r tip OH-102. Electrocul de lucru — fir de paladiu cu diametrul de 0,5 mm și lungimea de 1 cm a fost anodizat de la 200–2200 mV (față de ENH) un timp oarecare și în prima fază s-a urmărit variația potențialului în timp, după ce electrocul a fost clătit cu apă și introdus în soluția de titrat (soluția de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N în  $H_2SO_4$  0,1 N). În continuare, înaintea înregistrării curbelor de titrare s-a făcut din nou același pretratament 10 minute la potențialul dorit și apoi după 10–15 secunde de la introducerea în soluția de bicromat s-a înregistrat curba derivată. Durata unei titrări este de aproximativ 1,5 min.

Ca electrod de referință în titrare s-a folosit un electrod saturat de calomel, dar potențialele s-au convertit apoi în raport cu un electrod normal de hidrogen în aceeași soluție.

**Rezultate și discuții.** Pentru localizarea mai exactă a volumului de inflexiune s-au înregistrat curbele derivate de titrare  $\frac{dE}{dV} - V$ . Caracterizarea curbelor derivate s-a făcut prin determinarea volumului de inflexiune  $V_i$ , a coeficientului de asimetrie  $u = \left(\frac{dE}{dV}\right)_{+e\%} / \left(\frac{dE}{dV}\right)_{-e\%}$  pentru diferite stadii ale titrării și a valorii derivatei la volumul de inflexiune  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$ .

Prima serie de pretratamente s-a făcut prin prepolarizare anodică potențiosstatică în  $H_2SO_4$  1 N timp de 1 min, 5 min, 10 minute (factorul timp n-a adus deosebiri semnificative) la potențiale de 200 mV, 600 mV, 800 mV, 1050 mV, 1750 mV și 2200 mV. După fiecare pretratament electrocul este spălat cu apă distilată și introdus în soluția de titrare ( $K_2Cr_2O_7$  0,1 N în  $H_2SO_4$  1 N) în care se urmărește variația potențialului în timp. În aceste condiții, potențialul electrodului de paladiu pînă la pretratamentul de 1050 mV este de 1080–1090 mV, egal cu potențialul electrodului netratat în aceeași soluție. La potențiale de pretratament mai mari de 1050 mV, electrocul indicator va avea un potențial mai mare de 1080 mV, ajungînd ca la un pretratament de 2200 mV să fie de 1330 mV. Rezultatele sînt trecute în fig. 1. Altă serie de pretratamente potențiosstatice anodice s-a făcut în soluție de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N. La pretratamente pînă la 800 mV, potențialul electrodului introdus în soluție de bicromat 0,1 N este același ca al electrodului netratat. În cazul anodizării la potențiale

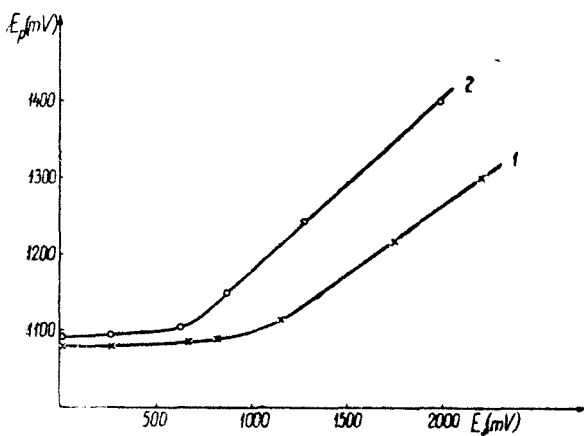


Fig. 1. Variația potențialului electrodului de Pd în soluția de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N (în  $H_2SO_4$  1 N)  $E_p$ , în funcție de potențialul de tratare (anodizare)  $E_t$ . 1. pretratament în  $H_2SO_4$  1 N; 2. pretratament în  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N.

mai mari de 800 mV, potențialul electrodului crește. După un tratament la 2000 mV ajunge la 1400 mV în soluție 0,1 N de bicromat de potasiu (fig. 1, curba 2).

Valorile potențialului electrodului indicator în soluția de  $K_2Cr_2O_7$  mai mari de 1080 mV (potențialul electrodului netratat) arată că la o prepolarizare potențiosstatică la potențiale mai mari decât 800 mV, paladiul adsorbe oxigen sau formează oxizi.

Pentru a vedea stabilitatea acestui potențial în soluția de titrat s-a urmărit variația lui în timp. Rezultatele sînt redată în fig. 2. Potențialul electrodului pretratată scade și se apropie de valoarea potențialului celui netratat

mult mai repede în cazul pretratamentului în acid sulfuric. În cazul pretratamentului în  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N, potențialul electrodului de paladiu ajunge la valori cu 400 mV mai mari comparativ cu cel al electrodului netratat, diferență care se menține destul de mult timp. Abia după 1 h se va apropia de valoarea potențialului de echilibru în soluția de bicromat 0,1 N.

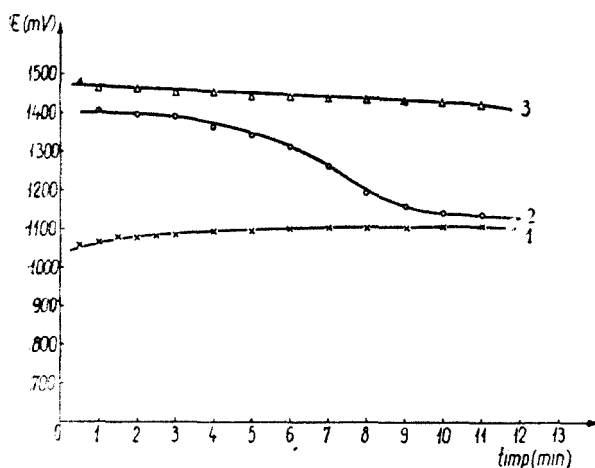


Fig. 2. Variația cu timpul a potențialului electrodului de Pd pretratată. 1. netratat; 2. polarizat anodic 5 minute la 2200 mV în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N; 3. polarizat anodic 5 minute la 2000 mV în  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N (în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N).

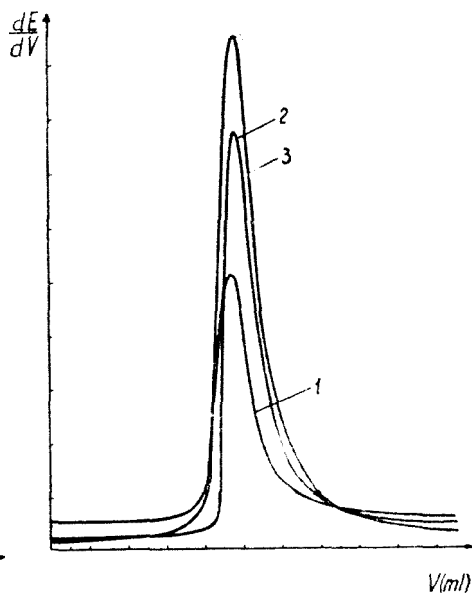


Fig. 3. Curba derivată de titrare  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N (în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N) cu  $\text{FeSO}_4$  0,1 N (în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N). 1. electrod de Pd netratat; 2. electrod de Pd anodizat 5 min la 1250 mV în  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N; 3. electrod de Pd anodizat 5 min la 2000 mV în  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N.

Curbele derivate de titrare sînt redată în fig. 3. Valorile volumului de inflexiune  $V_i$ , pentru diferite pretratamente, coincid destul de bine. Diferă doar valoarea derivatei la  $V_i$ ,  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$ , ceea ce arată că variația potențialului în jurul punctului de inflexiune

și deci precizia titrării depinde de acest pretratament. Această variație crește o dată cu potențialul de anodizare și depinde de valoarea potențialului pe care îl are electrodul introdus în soluția de titrat imediat după pretratament (fig. 4). Deoarece acest potențial este mai stabil în timp după un pretratament în bicromat, se recomandă anodizarea în bicromat sau în alt oxidant mai puternic.

Pentru a caracteriza curba derivată de titrare s-a calculat coeficientul de asimetrie,  $u$ , la diferite valori ale stadiului titrării, exprimat prin  $[100 - (100 \pm e)]\% = \pm e\%$  (1%, 2%, 3%, ..., 15%). Reprezentîndu-se grafic  $u$  în funcție de  $\pm e\%$  se obține o curbă — spectrul de asimetrie — redată în fig. 5 și corespunzătoare titrării nr. 2 din fig. 3. Coeficientul de asimetrie scade de la valoarea 1 foarte aproape de inflexiune ( $e = \pm 0,1 \dots \pm 0,5\%$ ) și devine practic constant pentru  $e = \pm 10\%$ .

**Concluzii.** La titrarea potențimetrică a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 N cu  $\text{Fe}^{2+}$  0,1 N cu electrod indicator de Pd-luciu, apare o dependență dintre variația de potențial la punctul de inflexiune  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  și potențialul electrodului pretratată. Pretratamentul s-a făcut potențiostatic în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N și  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N (în acid sulfuric 1 N). Cel mai eficace pre-

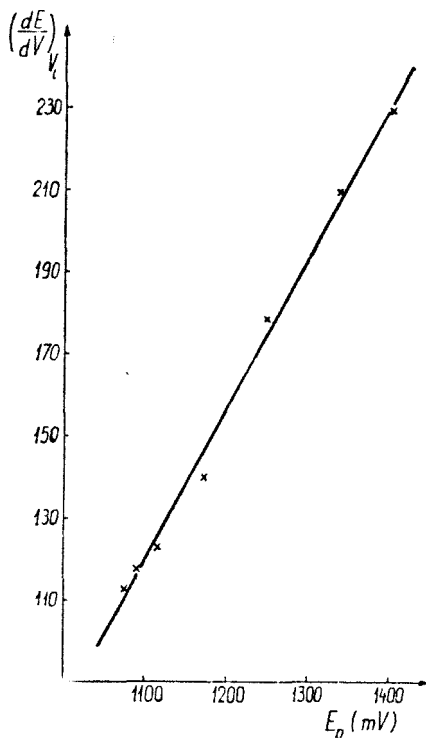


Fig. 4. Variația  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  în funcție de valoarea potențialului electrodului pretratată  $E_p$ .

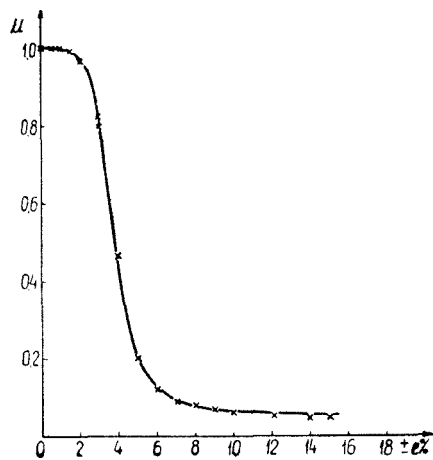


Fig. 5. Variația coeficientului de asimetrie în funcție de stadiul titrării  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$ , exprimat în  $[100 - (100^+ - e)]\% = e\%$ .

tratament s-a dovedit a fi prepolarizarea anodică în bicromat 0,1 N la potențiale mai mari de 1050 mV. Valoarea derivatei  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  se dublează la prepolarizare anodică la 2000 mV timp de 5 minute în  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 N, față de  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  pentru același electrod netratat.

(Intrat în redacție la 9 decembrie 1970)



## BIBLIOGRAFIE

1. C. I. Iteanu, I. Haiduc, Rev. Roumaine Chim., **14**, 1039 (1969).
2. Yu. M. Povarov, A. M. Trukhan, P. D. Lukovtsev, Elektrokimiya, **6**, 602 (1970).
3. A. N. Prumkin, N. A. Aladzalova, Zhur. fiz. Khim., **18**, 493 (1944).
4. J. P. Hoare, S. Schuldiner, J. Electrochem. Soc., **103**, 178 (1956).
5. A. G. Poliak, Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotski, Elektrokimiya, **1**, 968 (1965).
6. A. G. Poliak, Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotski, Elektrokimiya, **4**, 1077 (1968).
7. A. G. Poliak, Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotski, Elektrokimiya, **4**, 1124 (1968).
8. K. J. Vetter, D. Berndt, Z. Elektrochem., **62**, 378 (1958).
9. F. G. Will, C. A. Knor, Z. Elektrochem., **64**, 273 (1960).
10. A. Hickling, G. G. Vrjosek, Trans. Faraday Soc., **57**, 123 (1961).
11. Yu. A. Mazitov, K. I. Rozental, V. I. Veselovski, Zhur. fiz. Khim., **38**, 151 (1964).
12. A. G. Poliak, Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotski, Elektrokimiya, **4**, 535 (1968).

## О ВЛИЯНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (III)

*Электрод Pd-блеск при титровании  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$* 

(Резюме)

При потенциометрическом титровании  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 н и  $\text{Fe}^{2+}$  0,1 н индикаторным электродом Pd-блеск появляется зависимость между изменением потенциала в точке перегиба, т.е. между значением производной  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  при объёме перегиба и потенциалом предварительно обработанного электрода. Предварительная обработка произведена потенциостатически в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 н и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 н (в серной кислоте). Наиболее эффективной предварительной обработкой оказалась предварительная анодная поляризация в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 н при потенциалах больше чем 1250 мВ. Значение производной  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  удваивается при предварительной анодной поляризации при 2000 мВ в течение 5 минут в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  0,1 н по отношению к  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  для того же необработанного электрода.

## ABOUT THE INFLUENCE OF INDICATING ELECTRODE TREATMENT UPON THE PARAMETERS OF THE POTENTIOMETRIC TITRATION (III)

*The bright-palladium electrode in  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Fe}^{2+}$  titration*

(Summary)

In the potentiometric titration of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (0,1 N) with  $\text{Fe}^{2+}$  (0,1 N) with bright-palladium electrode as indicating electrode, a dependence occurs between the potential variation at the inflexion point (i.e. the derivative  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  at the inflexion point) and the potential of the pretreated electrode. The electrode pretreatment was done potentiostatically in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0,1 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (in sulfuric acid). The most efficient pretreatment was found to be the anodic prepolarization in 0,1 N  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  at potentials higher than 1250 mV. The magnitude of the derivative  $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{V_i}$  is twice as large when the electrode was anodically pretreated (at 2000 mV during 5 min in 0,1 N  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) as compared the same value for the untreated electrode.



# CINETICA ȘI MECANISMUL REDUCERII IONULUI DE PERMANGANAT ÎN SOLUȚIE APOASĂ

MARILENA GIURGIU

**Introducere.** Cercetarea structurii electronice și a reactivității oxianionilor tetraedrici de tipul  $(XO_4)^{n-}$  ai metalelor primei serii de tranziție, constituie una din direcțiile actuale de studiu ale chimiei teoretice [1 — 11]. Oxianionii metalelor tranziționale, în particular cei ai manganului sînt caracterizați prin benzi intense de absorbție în domeniul vizibil și UV-ul apropiat [10, 12, 13], specifice transferului intramolecular de sarcină. De altă parte, reactivitatea lor reflectă strînsa corelație între mecanismele redox și cele de substituție [14, 15].

Permanganatul este un oxidant energetic în soluție apoasă, acidă neutră sau alcalină [14]. Capacitatea sa oxidantă și viteza procesului cresc considerabil odată cu activitatea ionilor de hidrogen din soluție.

Datele din literatură privind mecanismul oxidărilor cu permanganat sînt concentrate asupra reacțiilor în mediu alcalin, neutru și slab acid, și în mod deosebit cu substraturi oxidabile organice. În mediu puternic acid viteza procesului devine atît de mare încît urmărirea lui impune folosirea unor tehnici speciale de inițiere și înregistrare.

**1. Specii reactante ale permanganatului în soluție apoasă.** Ionul de permanganat este instabil în soluții apoase chiar în absența altor substanțe capabile să se oxideze, astfel încît în soluția permanganatului se găsesc, în concentrații determinate de pH, specii ionice oxi sau hidroxi derivate de la stările inferioare de valență ale manganului.

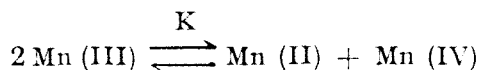
Acestea pot acționa ca specii oxidante-actives în etapele elementare ale procesului redox global, astfel încît cunoașterea structurii și stabilității lor se impune ca punct de plecare în analiza mecanismelor de reacție. Stabilitatea lor e funcție de pH-ul mediului [16, 17].

În mediu acid suficient de puternic reducerea permanganatului are loc cantitativ la ioni manganosi; la bioxid de mangan, ca produs stabil, în mediu slab alcalin slab acid și neutru.

Oxianionii inferiori, manganatul și hipomanganatul,  $MnO_4^{2-}$  și  $MnO_4^{3-}$  pot fi stabili la concentrații în ioni de hidroxil ce depășesc 1,0 M respectiv 8 M [13].

În ce privește stabilitatea Mn (IV), bioxidul de mangan se dizolvă în hidroxid concentrat fierbinte, aparent fără modificarea stării de valență [18], însă soluția conține specii ionice de Mn (III) și Mn(V) în proporție echimolară. În soluții acide speciile ionice monomere ale Mn (IV) sînt instabile în soluție apoasă față de reducerea la Mn (II), chiar în absența unor substraturi reducătoare [18.b].

La concentrații înalte în ioni de hidrogen și exces mare de ioni manganosi, poate fi stabilit ionul de  $Mn_{aq}^{3+}$  (III) [19, 20], care este instabil față de disproporționare:



Formarea manganului trivalent în reacția dintre cele două specii ionice extreme,  $MnO_4^-$  și  $Mn_{aq}^{2+}$ , constituie o etapă cinetică importantă în oxidările cu permanganat acid cu substraturi organice capabile de a complexa Mn (III).

În afara speciilor ionice stabile amintite, în procesele care au loc în soluția apoasă a permanganatului intervin și speciile instabile, protonate ale oxianionilor de mangan, care joacă un rol important în mecanismele de schimb a ligandului cu atomul de oxigen al solventului [21, 22] și probabil sînt răspunzătoare de mecanismele de cataliză acidă cu unele substraturi reducătoare anorganice.

**2. Derivați substituiți ai ionului  $XO_4^{n-}$ .** Substituția ligandului în ionul  $XO_4^{n-}$  cu un nou ligand Y în soluție apoasă aduce cu sine o modificare profundă în distribuția densității electronice a oxianionului, și în consecință o scindare a nivelelor de energie detectabilă spectral. Cei mai simpli derivați monosubstituiți sînt formele protonate ale oxianionilor,  $HMnO_4$ ,  $HCrO_4^-$  sau anhidridele  $Mn_2O_7$ , respectiv  $Cr_2O_7^{2-}$ . Formarea anhidridei mixte în mediu acid e o cale de reacție pusă în evidență în procesele redox ale acidului cromic,  $HCrO_4^-$  cu oxianionii reducători de tipul arsenitului [23]  $HCrAsO_5^{2-}$ , sulfitei [24]  $CrSO_5^{2-}$ , fosfitei [25]  $H_2CrPO_6^{6-}$ , tiosulfatului [26], în reacțiile cu alcoolii și acizii organici [27] sau cu ionii halogenați [28]  $CrO_3X^-$ .

Calculul teoretic al tranzițiilor electronice în derivații substituiți  $YXO_3$ , în cazul concret al compușilor  $CrO_3Cl^-$  și  $CrO_3F^-$  a fost efectuat pentru prima oară de către *Helmholtz*, *Brennan* și *Wolfsberg* [28], [29].

Dacă adăți protonului la oxianion afectează sfera interioară de coordinare prin formarea unei noi legături metal-ligand  $Y(M-OH)$ , simetria ionului central se va modifica în consecință de la  $T_d$  la  $C_{3v}$  în compusul  $OH.MO_3$ . În fig. 1 și fig. 2 este redată scindarea benzii de absorbție din vizibil a oxianionului la adăți protonului și formarea speciilor  $HO.MnO_3$ , respectiv  $HO.CrO_3^-$  [30].

În ambele cazuri se observă că banda de absorbție a oxianionului neprotonat situată la  $18320\text{ cm}^{-1}$  în cazul  $MnO_4^-$  și la  $26810\text{ cm}^{-1}$  în cazul  $CrO_4^{2-}$ , se separă în două sub-benzi, una de intensitate mai mare, dispusă de partea energiilor mai înalte, și cea de a doua de intensitate mai slabă, de partea energiilor joase.

Studiul spectral al esterilor cromici de formulă generală  $RO.CrO_3^-$  [27, 28] permite să se tragă concluzii privind natura celor două benzi de scindare. Este evident faptul că, ținînd seama de caracterul de transfer de sarcină al tranzițiilor

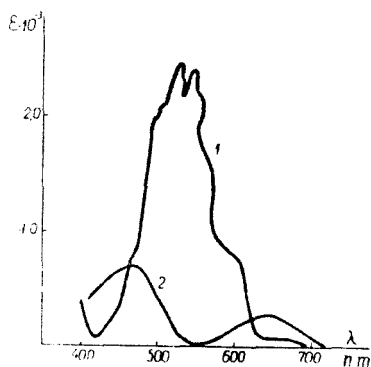


Fig. 1. Spectrul electronic de absorbție al  $MnO_4^-$  (1) și  $HMnO_4$  (2).

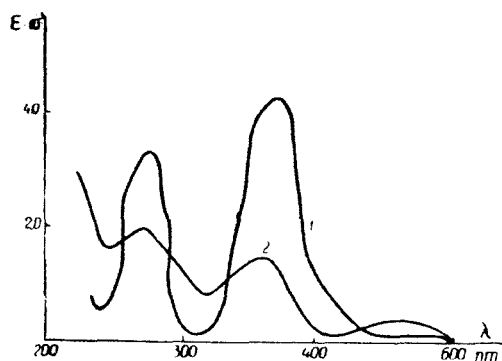


Fig. 2. Spectrul electronic de absorbție al  $CrO_4^{2-}$  (1) și  $HCrO_4^-$  (2).

electronice în oxianionii metalici, afinitatea pentru electron a noului ligand Y, diferită de cea a oxigenului, va trebui să influențeze energia și intensitatea unuia din benzile rezultate. Și anume a aceleia care implică saltul electronului de la ligandul Y la ionul central de mangan. În consecință, este de așteptat o deplasare a tranzițiilor respective spre energii mărite și intensități micșorate, o dată cu creșterea afinității pentru electron a noului substituent.

Urmărind datele din tabelul I se poate vedea că banda mai intensă, situată de partea energiilor superioare, este în toate cazurile cea care arată această dependență de natura substituentului Y.

Cealaltă e relativ insensibilă la schimbarea lui Y.

În cazul Mn (VII), derivații substituiți sînt mult mai instabili la transferul intramolecular de sarcină, astfel încît datele din literatură sînt mai reduse. În 1966 a fost sintetizat, la temperaturi joase, compusul substituit în ionul de permanganat  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  [31]. Spectrul electronic de absorbție al acestei specii este prezentat în fig. 3, iar pentru comparație se dă și cel al ionului de permanganat și al acidului permanganic [31].

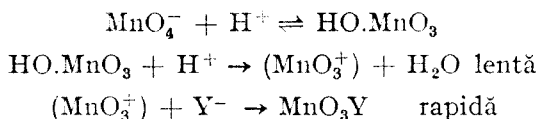
E probabil ca structura electronică a derivaților substituiți să dea informații prețioase asupra reactivității oxianionului.

Sînt cunoscuți pînă în prezent următorii compuși substituiți în ionul de permanganat:  $\text{MnO}_3\text{F}$  [32]; acidul permanganic  $\text{HMnO}_4$  [30]; speciile susceptibile de existență în soluțiile concentrate de acid sulfuric ale permanganatului:  $\text{O}_3\text{Mn.OSO}_3\text{H}$  [33],  $\text{MnO}_3^+$  [34]; și în sfîrșit ultimul sintetizat  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  [31]. Menționăm că la oxidarea clorurii cu permanganat în soluții de acid clorhidric [35] mecanismul propus ia în considerare existența pasageră a intermediarului-activ  $(\text{HMnO}_3\text{Cl})^+$ , acidul conjugat al speciei monosubstituite  $\text{YXO}_3$ .

2.1. *Mecanisme de substituție în ionul  $\text{XO}_4^n$* . Vitezele de reacție ale oxianionilor metalici sînt puternic influențate de aciditatea mediului fapt reflectat în ordinele de reacție dependente de concentrația protonilor. Protonarea  $\text{MnO}_4^-$  și  $\text{CrO}_4^{2-}$  dă naștere unor specii calitativ noi, capabile să promoveze mecanisme cu totul diferite. Formele neprotonate, în mod deosebit  $\text{MnO}_4^-$ , favorizează mecanisme de sferă exterioară, pe cînd cele protonate în special  $\text{HCrO}_4^-$ , mecanisme de substituție cu participarea ionilor de hidrogen [36].

Luînd în discuție ionul  $\text{MnO}_4^-$ , e probabil ca protonii să favorizeze unul sau altul din cele două mecanisme de substituție nucleofilă la centrul de mangan [36]:

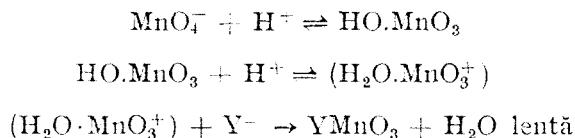
Un mecanism de tip disociativ  $\text{S}_\text{N}1$ :



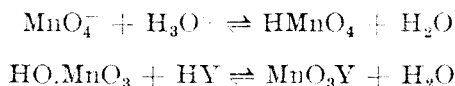
Tabel 1  
Tranziții electronice observate în  
spectrul vizibil și UV al derivaților  
 $\text{RO.CrO}_3^-$  și  $\text{X.CrO}_3^-$  [26, 27,  
28] [54].

Compusul $\text{YXO}_3$	frecvența $\text{cm}^{-1}$
$\text{HO.CrO}_3^-$	22.500
	28.750 [27,28]
	38.900
$\text{Ac.OCrO}_3^-$	22.500
	28.500 [28]
$\text{MeO.CrO}_3^-$	37.300
	22.500
$\text{EtO.CrO}_3^-$	28.100 [28]
	37.400
$\text{CrO}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	22.500
	27.950 [28]
$\text{CrO}_3\text{F}^-$	37.230
	25.400 [26]
$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$	22.500
	28.500 [28]
$\text{CrO}_3\text{Br}^-$	22.500
	27.900 [28]
	27.600 [54]

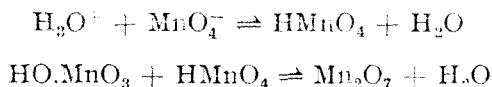
cu formarea oxicationului  $\text{MnO}_4^-$  prin eliminarea hidroxilului în prezența protonilor sub formă de apă și adțiția rapidă a noului ligand. Sau, e posibil un mecanism  $\text{S}_\text{N}2$ :



Probabil rolul protonilor în starea de tranziție este de a slăbi legătura puternică dintre atomul de oxigen negativ și atomul metalic central. Cel de al doilea mecanism poate fi reprezentat prin două procese globale, protonizarea oxianionului și esterificarea:

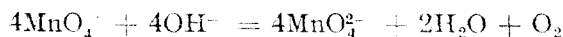


Astfel, cataliza prin ioni de hidrogen a schimbului de oxigen între ionul  $\text{MnO}_4^-$  și apa-solvent [21] a fost atribuită reacțiilor rapide:



Același mecanism de protonare s-a propus și pentru schimbul de oxigen între ionul  $\text{MnO}_4^{2-}$  și apa-solvent [22].

**3. Mecanisme redox ale ionului de permanganat în soluție apoasă.** 3.1. *Mecanismul descompunerii alcaline.* Permanganatul alcalin se descompune lent în absența substraturilor oxidabile cu formarea cantitativă a manganatului și dezvoltare de oxigen:



Viteza procesului crește o dată cu concentrația ionilor de hidroxil.

Deși aparent simplu, mecanismul acestei reacții a făcut obiectul multor discuții. Studiind descompunerea  $\text{KMnO}_4$  în solvent îmbogățit în  $\text{O}^{18}$ , S y m o n s [37] [38] dă următorul mecanism:

1.  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{OH}$
2.  $\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \text{O}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{HO}_2^-$
4.  $\text{MnO}_4^- + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{HO}_2$
5.  $\text{HO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{MnO}_4^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2$

În favoarea mecanismului lui Symons pledează faptul că oxigenul eliberat are un conținut izotopic identic cu cel al solventului [38].

Mecanismul dat de Landsberg și Heckner [39] diferă de cel diuainte prin aceea că admite o etapă în care are loc un transfer al oxigenului, din apa-solvent în manganatul rezultat (etapa a 6-a):

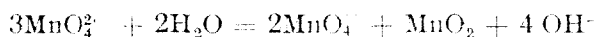
1.  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
2.  $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{O}^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$
4.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{HO}_2^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_3^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$
6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_3^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

În plus, e luată în considerare formarea unei specii instabile a Mn(V),  $\text{MnO}_3^-$ , menționată în mecanismele de oxidare prin transfer de oxigen în mediu alcalin.

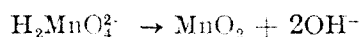
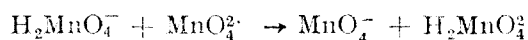
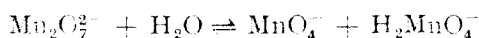
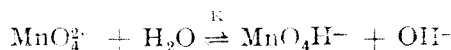
În soluții alcaline mai diluate (concentrația  $\text{OH}^-$  cca 1 M), s-a propus un mecanism prin intermediari de sferă-interioară pentru schimbul electronului manganat-permanganat [40]:

1.  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{MnO}_4 \cdot \text{OH})^{2-}$
2.  $(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH})^{2-} + \text{MnO}_4^- \rightarrow (\text{MnO}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{MnO}_4)^{3-}$
3.  $(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{MnO}_4)^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow 2(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH})^{2-}$
4.  $(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{MnO}_4)^{3-} + \text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2$
5.  $(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{MnO}_4)^{3-} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow 3\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $(\text{MnO}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{MnO}_3)^{3-} + \text{MnO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow 3\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{MnO}_4^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$

Dacă concentrația ionilor de hidroxil din soluție scade sub 1 M, reducerea  $\text{MnO}_4^-$  este complicată de instabilitatea  $\text{MnO}_4^{2-}$  față de disproporționarea la Mn(VII) și Mn(IV): [40]

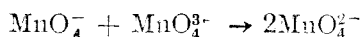


Din studiul cinetic al schimbului de oxigen manganat-apă [22] Heckner și Landsberg afirmă că, la concentrații în  $\text{OH}^-$  de ordinul a 0,01 M, protonarea urmată de formarea anhidridei constituie primele etape ale disproporționării  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Călea de reacție ar fi:



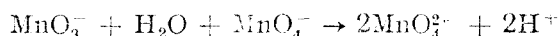
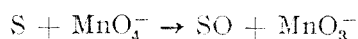
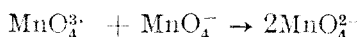
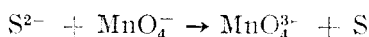
3.2. *Mecanismul descompunerii acide.* Ionul de  $\text{MnO}_4^-$  este instabil în soluție acidă față de reducerea la  $\text{MnO}_2$  [41]. Procesul implică specii ionice derivate de la ambele stări de valență ale manganului, Mn (III) și Mn (IV), care în prezența substraturilor oxidabile, organice în special, pot acționa ca specii oxidante active. Raportul acestora e determinant de pH-ul mediului și de concentrația în ioni manganosi [42].

3.3. *Mecanisme de reducere a  $\text{MnO}_4^-$  la  $\text{MnO}_4^{2-}$  cu diverși reducători.* Reducerea ionului de permanganat la  $\text{MnO}_4^{2-}$  prin mecanismul sferei exterioare e favorizată în mediu alcalin de stabilitatea oxianionului la substituție. Mecanismul poate fi în esență un transfer mono-electronic la substrat sau unul bi-electronic, urmat de schimbul rapid al electronului Mn (V) — Mn (VII):



Calea de reacție e apoi complicată de transferul posibil de oxigen de la oxidant în produsul de oxidare, eventual de la solvent la reducător.

Un astfel de mecanism în mediu alcalin este cel propus de către Landsberg și Heckner [43] pentru oxidarea sulfurii la sulfat cu formarea cantitativă a manganatului stabil:



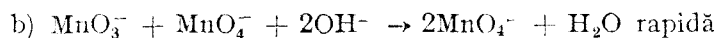
Printre compușii anorganici care reduc cantitativ permanganatul la manganat, aceiași autori [43] citează:  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ ;  $\text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^-$ ;  $\text{CNS}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{SO}_4^{2-}$ .

La activități mărite în ioni de hidroxil devine însemnată și o cale de reacție cu participarea radicalilor liberi hidroxil [44]. *Reducerea  $\text{MnO}_4^-$  cu ionul  $\text{CN}^-$*  ilustrează câteva din modalitățile de reacție ale permanganatului alcalin, relevante pentru reducerea la  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

Viteza și mecanismul acestei reacții sînt puternic influențate de pH [45]. Între pH 6—12 procesul e nestoechiometric. În mediu acid viteza de reacție e neglijabilă. La valori ale pH-ului superioare lui 12, Stewart și Linden [45] disting două procese paralele. Pentru una din căile de reacție e valabilă următoarea lege a vitezei:

$$\frac{-d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k \cdot (\text{MnO}_4^-) (\text{CN}^-)$$

cu  $k$  independentă de concentrația ionilor hidroxil. S-a pus însă în evidență un transfer considerabil de oxigen de la oxidant în produsul de reacție și un efect salin pozitiv. Autorii propun un mecanism în care etapa lentă ar fi formarea unui intermediar-activ, de tipul  $\text{YOXO}_3$ , cu punte de oxigen.





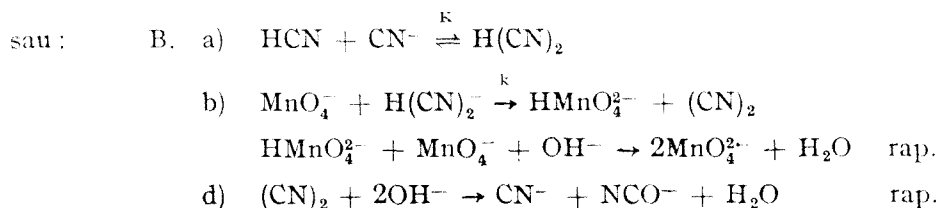
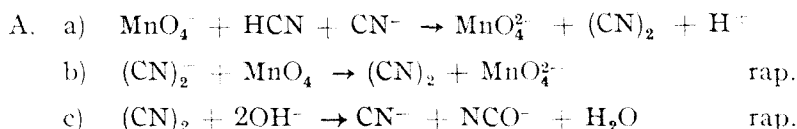
Specia pasageră  $\text{MnO}_3^-$  schimbă foarte rapid electronul cu  $\text{MnO}_4^-$  formînd  $\text{MnO}_4^{2-}$  stabil. După cum se poate ușor vedea, este un gen de mecanism prin complex activat de sferă-interioară.

După *Carrington și Symons* [29] intermediarul-activ ( $\text{O}_3\text{Mn} \cdot \text{OCN}^{2-}$ ) poate fi formulat ca un cianato-derivat al hipomanganatului, prin adăugarea grupării  $\text{CN}^-$  la unul din liganzii oxigen, care, acceptînd noul ligand, cedează doi electroni pe unul din nivelele vacante ale atomului central de mangan.

Cel de al doilea mecanism devine important la concentrații mai mari ale cianurii și la bazicitate ceva mai joasă, corespunzînd unei căi protonate de reacție, cu următoarea lege a vitezei:

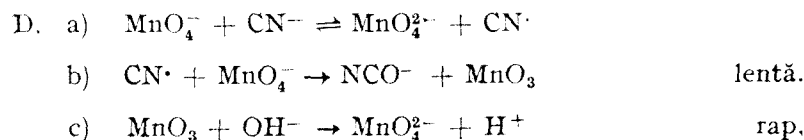
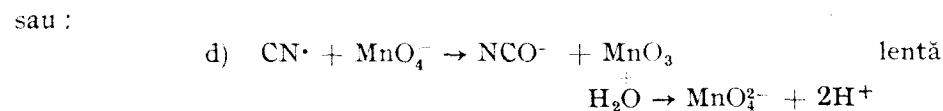
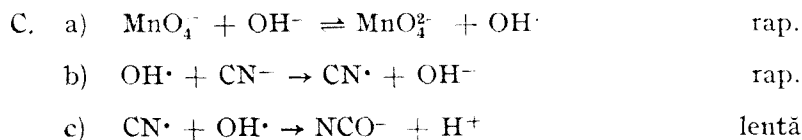
$$\frac{-d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k \cdot \frac{(\text{MnO}_4^-)(\text{CN}^-)^2}{(\text{OH}^-)}$$

Doar 15--20% din oxigenul conținut în produsul de oxidare provine din oxidant. Una din variantele de mecanism propuse este:



Primul este un mecanism de transfer mono-electronic, cel de al doilea bi-electronic, ambele implicînd transferul de oxigen de la solvant în produsul de oxidare a substratului.

Sînt posibile în anumite condiții și mecanisme prin radicali activi ai solventului și ai reducătorului [46].



3.4. *Mecanisme de reducere a  $MnO_4^-$  la  $Mn^{2+}$  cu diverși reducători.* Reducerea are loc în mediu acid cu reducători suficient de energici. Capacitatea oxidantă a permanganatului crește considerabil cu scăderea pH-ului și, pe de altă parte, participarea protonului în preechilibrele rapide de protonare și substituție cu substraturi adecvate poate constitui calea catalizată de reacție, determinantă de viteză.

Un mod de a clasifica principalele tipuri de mecanisme întâlnite pînă în prezent este următorul:

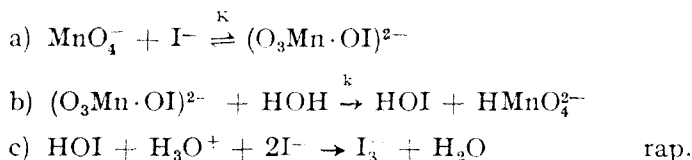
- Reducerea  $MnO_4^-$  cu substraturi active față de Mn(III).
- Reducerea  $MnO_4^-$  cu anioni simpli.
- Reducerea cu oxianioni anorganici.

3.4. a. *Oxidarea acidului oxalic în mediu acid* e tipică pentru procesele de oxidare indirecte, prin intermediul manganului trivalent [47], [14.].

Reacția are loc cantitativ cu oxidare la  $CO_2$  și prezintă perioadă de inducție, caracteristică proceselor de acumulare a unui intermediar de reacție. Cinetica procesului redox e dependentă de concentrația inițială a ionilor manganosi, de prezența agenților complexanți ai Mn(III) și de concentrația oxalatului. Etapa lentă poate fi descompunerea uni-moleculară a unor complecși intermediari [48, 49, 50], capabili să sufere transferul intramolecular al electronului la ionul central de Mn (III). În plus, procesele sînt relevante pentru rolul reacțiilor radicalice în oxidarea substraturilor organice cu Mn(III).

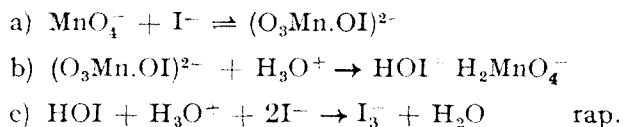
3.4. b. *Reducerea  $MnO_4^-$  cu anioni simpli.* Pentru ilustrarea unui mecanism de acest gen se prezintă reacția  $MnO_4^-$  cu  $I^-$  [51]. La pH între 6,2 — 3,2 s-au pus în evidență două procese paralele, cu și fără participarea protonilor.

*Calea de reacție independentă de pH* ar putea decurge după următorul mecanism

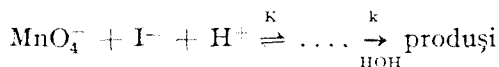


Complexul-activat  $(O_3Mn \cdot OI)^{2-}$  ar putea fi considerat, ca și în cazul  $CN^-$ , un derivat al Mn (V) cu puncte de oxigen.

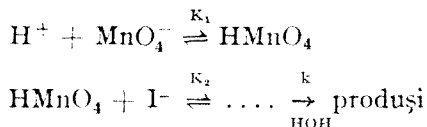
*Calea protonată de reacție sau dependentă de pH.* Un mecanism probabil ar putea fi:



Participarea protonului în etapa lentă ar putea fi explicată și de echilibrele:



sau



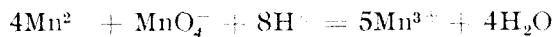
Pe această cale, complexarea ionului de  $\text{MnO}_4^-$  cu  $\text{I}^-$  favorizată în mediu acid constituie o cale de transfer a oxigenului din oxidant la solvent (în primă etapă transfer de oxigen la un produs instabil de oxidare HOI).

3.4. c. *Reducerea oxianionilor metalici cu oxianioni reducători.* Reducerea permanganatului cu o serie de oxianioni în mediu acid are loc cantitativ la  $\text{Mn}^{2+}$ . Sînt procese foarte rapide utilizate în scopuri analitice.

H a l p e r n și T a u b e [52] cercetează transferul de oxigen la oxidarea cu permanganat acid a sulfidului, găsind că nu are loc transfer de oxigen din oxidant la sulfatul rezultat.

Dacă mecanismele reducerii permanganatului acid cu oxianioni reducători anorganici sînt încă nestudiate, s-a cercetat în schimb cinetica și mecanismul reducerii cromatului acid cu: arsenit [23]; fosfit [25]; sulfid [24]; tiosulfat [26]. Procesele sînt tipice pentru reducerea oxianionilor protonați după mecanismul de esterificare propus de W e s t h e i m e r [53] la oxidarea alcoolilor cu acidul cronic.

3.5. *Mecanisme de reducere a  $\text{MnO}_4^-$  la  $\text{Mn(III)}$  în mediu puternic acid.* În exces de  $\text{Mn}^{2+}$  și mediu puternic acid reducerea  $\text{MnO}_4^-$  are loc cantitativ la  $\text{Mn(III)}$ :



În acid percloric 3,0 M, R o s s e i n s k y și N i c o l [42] stabilesc că procesul decurge conform legii de viteză:

$$-\frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k (\text{MnO}_4^-)(\text{Mn}^{2+})^2$$

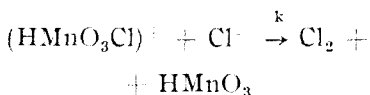
corespunzînd la două căi paralele de reacție, protonată și neprotonată, complexii intermediari-activați fiind de forma:  $(\text{Mn}_2 \cdot \text{MnO}_4\text{H})^{4+}$  și respectiv,  $(\text{Mn}_2 \cdot \text{MnO}_4)^{3+}$ .

În cazul reacției cu  $\text{Cl}^-$  [35], legea experimentală a vitezei e de forma:

$$-\frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k (\text{MnO}_4^-)(\text{Cl}^-)^2(\text{H}^+)^3$$

cu  $k = 5,20 \pm 0,58 \cdot 10^2 \text{ M}^{-5} \text{ s}^{-1}$  la  $17,9^\circ\text{C}$  și forță ionică  $J = 3,0$ . Dacă în soluție se găsesc și ioni manganosi, se regăsește dependența de ordinul al doilea a vitezei de concentrația acestora.

Autorii [35] propun un mecanism de reacție cu participarea unei stări de tranziție avînd stoechiometria  $(\text{H}_3\text{MnO}_4\text{Cl}_2)$ , și a unui intermediar activ  $(\text{HMnO}_3\text{Cl})^+$ , un derivat protonat al speciei monosubstituie în oxianion. Intermediarul-activ e capabil să reacționeze mai departe cu  $\text{Cl}^-$  în etapa lentă:



Autorii aduc în sprijinul mecanismului lor prepararea bazei conjugate a intermediarului,  $(\text{O}_3\text{MnCl})$  [31] al cărui spectru electronic a fost prezentat în fig. 3.

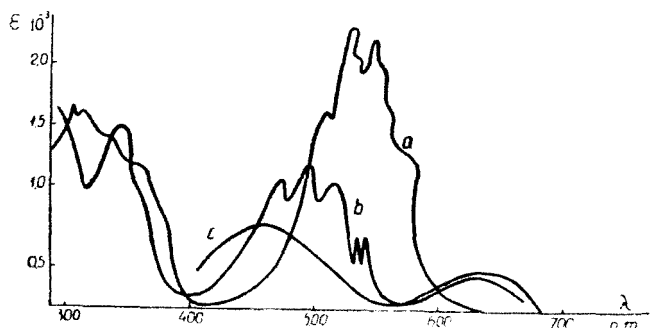


Fig. 3. Spectrul electronic de absorbție al  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  comparativ cu cel al acidului  $\text{HMnO}_4$  și al oxianionului  $\text{MnO}_4^-$ : a:  $\text{MnO}_4^-$ ; b:  $\text{MnO}_3\text{Cl}$ ; c:  $\text{HMnO}_4$ .

**4. Concluzii.** S-au expus în paginile articolului de față câteva din mecanismele cele mai sugestive pentru reducerea ionului de permanganat cu diverși reducători în soluție apoasă, relevante pentru posibilitățile de desfășurare a reacțiilor de transfer electronic cu oxianioni oxidanți.

Procesele de oxido-reducere la care participă permanganatul sînt deosebit de complicate, constînd dintr-o competiție a transferurilor de atom și electron, mecanismul real depinzînd în fiecare caz în parte de o serie de factori, cum ar fi: caracterul substratului oxidabil, pH-ul mediului și prezența catalizatorilor, concentrațiile reactanților și a adausurilor străine, etc. Elucidarea mecanismului implică în consecință, pe lîngă studiul cinetic propriu-zis și analiza stoechiometriei și mai ales detectarea și studiul complexelor intermediari și a speciilor active pasagere care ar putea da informații asupra stării activate.

În încheiere țin să mulțumesc tov. conf. Gavril Niac pentru discuțiile utile privind mecanismul reacțiilor de transfer electronic în general, și care mi-au fost de un real folos în elaborarea acestui articol.

(Intrat în redacție la 11 noiembrie 1971)

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

1. M. Wolfsberg și L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
2. C. J. Ballhausen și A. D. Liehr, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 342 (1958).
3. A. Carrington și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 889.
4. D. S. Schonland, *Proc. Roy. Soc., A*, **254**, 111 (1960).
5. A. Carrington și D. S. Schonland, *Mol. Phys.*, **3**, 331 (1960).
6. A. Carrington și C. J. Jørgensen, *Mol. Phys.*, **4**, 395 (1960).
7. R. F. Fenske și C. Sweeney, *Inorg. Chem.*, **3**, 1105 (1964).
8. A. Viște și H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **3**, 1113 (1964).
9. C. J. Ballhausen și H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
10. L. Oleari, L. di Sipio și G. de Michelis, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 24 (1966); G. de Michelis, *L. Oleari și L. di Sipio*, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 53 (1967).
11. L. Oleari, G. de Michelis, și L. di Sipio, *Mol. Phys.*, **10**, 111 (1966); J. P. Dahl și H. Johansen, *Theor. Chim. Acta*, **11**, 8 (1968).
12. G. den Beef, H. J. van der Beek și T. Braaf, *Rec. Trav. chim.*, **77**, 1064 (1958); P. D. Johnson, J. S. Prener și J. D. Kingslay, *Science*, **141**, 1179 (1963).
13. A. Carrington și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1956**, (3373).
14. W. A. Waters, *Quart. Rev.*, **1958**, 277; J. W. Landbury și C. F. Cullis, *Chem. Rev.*, **58**, 403 (1958); K. H. Heckner, *Zusammenfassung der Dissertation*, **1968**, Institut für Physikalische Chemie, Humboldt-Universität, Berlin.
15. H. Taube, *J. Chem. Educ.*, **45**, 452 (1968).
16. M. Pourbaix *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solution*, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 286.
17. W. J. Jolly, *J. Chem. Educ.*, **43**, 198 (1966).
18. K. A. K. Lott și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 829; F. A. Cotton și G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* Interscience Publishers, New York, London, 1966, p. 838.
19. A. Y. Drummond și W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 435, 440, 3319; H. Diebler și N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **68**, 174 (1964); J. P. Fackler și I. D. Chawla, *Inorg. Chem.*, **3**, 1130 (1964); C. F. Wells și G. Davies, *Nature*, **205**, 692 (1965).
20. T. J. Kemp și W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 339; D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1181; G. Davies, L. J. Kirschenbaum și K. Kustin, *Inorg. Chem.*, **7**, 146 (1968); F. C. Wells și D. Davies, *J. Chem. Soc., A*, **1967**, 1858.
21. K. H. Heckner și R. Landsberg, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 413 (1967).
22. K. H. Heckner și R. Landsberg, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 423 (1967); K. H. Heckner și R. Landsberg, *Proceedings of the Conference on Some Aspects of Physical Chemistry*, Budapest, 1966.
23. J. G. Mason și A. D. Kowalak, *Inorg. Chem.*, **3**, 1248 (1964).
24. G. P. Haight E. Perchonock, F. Emmenegger și G. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3835 (1965).
25. J. Preer și G. P. Haight, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5256 (1965).
26. I. Baldea și G. Niac, *Inorg. Chem.*, **7**, 1232 (1968).
27. U. K. Klänig și M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3204.

28. M. Wolfsberg, L. Helmholtz și H. Brennan, J. Chem. Phys., **23**, 853 (1955).
29. A. Carrington și M. C. R. Symons, Chem. Rev., **63**, 443 (1963).
30. N. Baylei, A. Carrington, K. A. K. Lott și M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1960**, 290.
31. D. Michel și A. Doiwa, Naturwiss., **53**, 129 (1966).
32. A. Engelbrecht și A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2042 (1954).
33. H. C. Mishra și M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1962**, 4411.
34. D. J. Royer, J. Inorg. Nuclear Chem., **17**, 159 (1961).
35. K. J. Liu, H. Lester și N. O. Peterson, Inorg. Chem., **5**, 2128 (1966).
36. J. O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, W. A. Benjamin Inc. New York, Amsterdam, 1965, p. 138.
37. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1953**, 3956; K. A. K. Lott și M. C. R. Symons, Discuss. Faraday Soc., **1960**, 205.
38. M. C. R. Symons, J. Chem., Soc., **1954**, 3676.
39. R. Landsberg și K. H. Heckner, Wiss. Z. tech. Hochsch. Karl-Marx-Stad., **6**, 23 (1964).
40. B. Jezowska-Trzebiatowska, Catalysis Chem. Kinetics, **1964**, 217.
41. A. W. Adamson, J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 293 1951; F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc., **38**, 128, 131 (1942).
42. D. R. Rosseinsky și M. J. Nicol, Trans. Faraday Soc., **61**, 2718 (1965).
43. R. Landsberg și K. H. Heckner, Wiss. Z. tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseb., **6**, 290 (1964); K. H. Heckner și R. Landsberg, Z. phys. Chem (Leipzig), **230**, 63 (1965).
44. M. C. R. Symons, Research, **6**, 5 S 1953.; K. A. K. Lott și M. C. R. Symons, Discuss. Faraday Soc., **1960**, 205.
45. R. Stewart și van der R. Linden, Canad. J. Chem., **38**, 2237 (1960).
46. T. Freund, J. Inorg. Nuclear Chem., **15**, 371 (1960).
47. H. F. Launer, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2597 (1932); H. F. Launer și D. M. Yost, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2571 (1934); F. R. Duke, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2885 (1947); O. M. Lidwell și R. P. Bell, J. Chem. Soc., **1953**, 1303.; Y. K. Gupta și S. Ghosh, Z. phys. Chem. (Leipzig), **209**, 310 (1958); Y. K. Gupta și S. Ghosh, Z. phys. Chem (Leipzig), **210**, 1 (1959); P. C. Mathur, L. K. Saxena și O. P. Bansol, J. Indian Chem., Soc., **40**, 1001 (1963); J. Malcolm, și R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2769 (1952); H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1216 (1948).
48. M. A. Suwyn și R. E. Hammer, Inorg. Chem., **6**, 142 (1967); I. G. Murgulescu T. Oncescu și Z. Simon, Rev. Roumaine Chim., **12**, 737 (1967).
49. A. Y. Drummond și W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1954**, 2456.
50. P. J. Andrius Jr., M. J. S. Dewar, R. Dietz și R. I. Hunt, J. Amer. Chem., Soc., **88**, 5473 (1966); T. Aratani și M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5479 (1966).
51. L. J. Kirschenbaum, și J. R. Sutler, J. Phys. Chem., **70**, 3863 (1966).
52. J. Halperin, și H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 380 (1952).
53. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
54. K. H. Heckner și E. Neuser, *Proceedings of the XIII International Conference on Coordination Chemistry*, Cracow-Zakopane, Poland, 1970.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНА ПЕРМАНГАТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Резюме)

На основе данных литературы автор делает обзор важнейших аспектов кинетики и механизма реакций восстановления перманганата с различными восстановителями в водном растворе, а именно: реагирующие виды перманганата в водном растворе, проблема замещённых производных тетраэдрического иона  $\text{XO}_4^-$ , механизмы замещения в оксианионе, катализированные водородными ионами и, наконец, окислительно-восстановительные механизмы иона перманганата.

Вопрос представляет общий интерес, связанный с реактивностью металлических оксианионов перманганатного типа по отношению к субстратам, способным окисляться.

## CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE LA RÉDUCTION DE L'ION DE PERMANGANATE EN SOLUTION AQUEUSE

(R é s u m é)

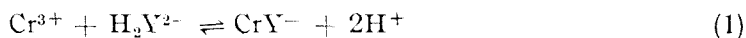
On examine successivement, d'après les données de la littérature, quelques-uns des aspects principaux que présentent la cinétique et le mécanisme des réactions de réduction du permanganate par divers réducteurs en solution aqueuse, à savoir : espèces réactives du permanganate en solution aqueuse, problème des dérivés substitués de l'ion tétraédrique  $\text{NO}_4^-$  et mécanismes de substitution dans l'oxyanion, catalysés par des ions d'hydrogène, enfin mécanismes rédox de l'ion de permanganate.

La question présente un intérêt général lié à la réactivité des oxyanions métalliques du type du permanganate, par rapport aux substrats susceptibles d'oxydation.

## DETERMINAREA CINETICĂ A ACETATULUI DE SODIU

IOAN AL. CRIȘAN, EUGENIA POPA, CONSTANȚA ROTARU, MARIANA LUNGU și  
NICU DULĂMIȚĂ

Marea majoritate a metodelor cinetice de analiză se bazează pe reacții indicatoare redox [1, 2]. Numai un foarte mic număr de metode cinetice au la bază reacții indicatoare cu formare de complecși. O reacție care poate servi pentru a institui noi metode cinetice este cea de formare a etilendiamintetraacetatului de crom (III) (notat prescurtat  $\text{CrY}^-$ ):



Se cunoaște de mult faptul că această reacție are loc cu viteză extrem de mică la temperatura camerei, atunci când reacția se petrece în mod simplu [3–5], așa cum este redată în echilibrul (1). În 1951 Pribil, Simon și Dolzai [6–7] au descoperit o reacție redox în care  $\text{CrY}^-$  se formează instantaneu la reducerea cromatului în prezența unui exces de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată și EDTA sau  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ). Această reacție a fost studiată ulterior sub diferite aspecte de mai mulți autori [8–11]. Cîțiva ani mai tîrziu Liteanu și Crișan [12–14] au arătat că prin tratarea unor soluții de crom (III) cu acetat de sodiu se poate forma  $\text{CrY}^-$  în decurs de cîteva minute, la temperatura camerei. Totodată au pus în evidență și formarea unui compus intermediar cu viață scurtă (2–5 minute), dovedind că acesta provoacă formarea rapidă a  $\text{CrY}^-$ . Aproape simultan, Rao, Sundar și Sastri [15] au descoperit o altă reacție de formare a  $\text{CrY}^-$ , sub acțiunea carbonatului și carbonatului acid de sodiu, punînd la punct o determinarea fotometrică a cromului (III). Apoi, Agger, Hedrick și Hedrick [16] au dat prima metodă cinetică bazată pe reacția de formare rapidă a  $\text{CrY}^-$ , pentru determinarea carbonatului total. Această reacție nu este însă specifică acetatului de sodiu, carbonatului de sodiu sau altor săruri, deoarece ea depinde de pH-ul soluției [3]. În condiții identice de pH, reacția (1) se petrece totdeauna în același fel și ea poate sta la baza unor noi metode cinetice de analiză. Mai jos se dă un studiu statistic al unei noi metode cinetice de analiză puse la punct pentru determinarea acetatului de sodiu pe baza reacției indicatoare (1).

**Modul de lucru.** Într-o cuvă de volum aproximativ de 30 cm<sup>3</sup> (de lungime de 5 cm) se introduc 10 cm<sup>3</sup> soluție de EDTA 2M, 5 cm<sup>3</sup> soluție de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,02 M, (10– $\times$ ) cm<sup>3</sup> apă distilată și  $\times$  cm<sup>3</sup> soluție de acetat de sodiu de titru 25 mg/cm<sup>3</sup>. În momentul adăugării soluției de acetat de sodiu se declanșează un cronometru și se măsoară absorbanta soluției în funcție de timp, față de o probă martor de compo-

Tabel 1

Timpul (in minute)	Absorbanța măsurată în proba			
	1	2	3	4
1	0,021	0,026	0,009	0,016
2	0,022	0,026	0,009	0,017
3-9	0,022	0,026	0,009	0,017
10	0,022	0,026	0,01	0,017
11	0,022	0,026	0,01	0,022
12	0,022	0,026	0,016	0,022
13	0,022	0,026	0,016	0,023
14	0,032	0,026	0,02	0,023
15-21	0,032	0,026	0,02	0,023
22	0,032	0,056	0,02	0,023
23	0,032	0,052	0,02	0,023
tg $\alpha_{ij}$	0,00085	0,0011	0,025	0,001
tg $\alpha_i = 0,0011$ ; $s_i = 0,0017$ Temperatura: 294 K; $c_i = 1$ mg $\text{CH}_3\text{COONa}/25$ cm <sup>3</sup>				

Tabel 2

Timpul (in minute)	Absorbanța măsurată în proba			
	1	2	3	4
1-8	0,000	0,000	0,000	0,000
9	0,000	0,013	0,017	0,005
10	0,026	0,030	0,033	0,027
11	0,042	0,048	0,052	0,046
12	0,060	0,068	0,073	0,065
13	0,078	0,077	0,091	0,085
14	0,098	0,089	0,110	0,104
15	0,115	0,114	0,170	0,112
tg $\alpha_{ij}$	0,019	0,018	0,019	0,019
tg $\alpha_i = 0,019$ ; $s_i = 0,000574$ ; temperatura: 294 K; $c_i = 2$ mg $\text{CH}_3\text{COONa}/25$ cm <sup>3</sup>				

Tabel 3

Timpul (in minute)	Absorbanța măsurată în proba			
	1	2	3	4
1	0,000	0,010	0,025	0,003
2	0,000	0,031	0,026	0,012
3	0,005	0,055	0,031	0,060
4	0,048	0,088	0,042	0,108
5	0,072	0,128	0,066	0,156
6	0,100	0,166	0,078	0,205
7	0,130	0,200	0,100	0,253
8	0,162	0,240	0,118	0,301
9	0,200	0,291	0,120	0,348
10	0,240	0,342	0,160	0,396
11	0,280	0,380	0,192	0,444
12	0,318	0,435	0,220	0,491
13	0,360	0,489	0,242	0,537
14	0,405	0,540	0,272	0,583
15	0,440	0,600	0,310	0,612
tg $\alpha_{ij}$	0,048	0,040	0,025	0,048
tg $\alpha_i = 0,0402$ ; $s_i = 0,0112$ ; temperatura: 294 K; $c_i = 3$ mg $\text{CH}_3\text{COONa}/25$ cm <sup>3</sup>				

ziție: 10 cm<sup>3</sup> soluție de EDTA 0,2 M, 10 cm<sup>3</sup> apă distilată și 5 cm<sup>3</sup> soluție de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,02 M.

Rezultatele obținute sînt date în tabelele 1-5. În tabele se dau pentru fiecare determinare valorile coeficientului unghiular  $\text{tg } \alpha_i$  pentru curbele: absorbanță = f (timp), precum și abaterile medii patratice de selecție ale rezultatelor individuale  $\text{tg } \alpha_{ij}$  de la media  $\text{tg } \alpha_i$  a unui grup de determinări pentru concentrații identice de acetat:

$$\text{tg } \alpha_i = \frac{\sum_{j=1}^4 \text{tg } \alpha_{ij}}{4} \quad (2)$$

și

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^4 (\text{tg } \alpha_i - \text{tg } \alpha_{ij})^2}{3}} \quad (3)$$

Cu aceste valori s-a calculat media abaterii medii patratice de selecție:

$$S_{i\text{tg}\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^5 s_i}{5} = 4,095 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

Cu ajutorul concentrațiilor de acetat de sodiu  $c_i$  luate în lucru și ale valorilor medii ale coeficienților unghiulari  $\text{tg } \alpha_i$ , folosind cunoscutele formule din statistica liniei drepte (metoda celor mai mici patrate), s-a calculat funcția practică de determinare (dreapta de etalonare cea mai probabilă) [17]:

$$\bar{c}_i = \bar{f} \cdot \text{tg } \alpha_0 + \bar{f} \cdot \text{tg } \alpha_i \quad (5)$$

mg  $\text{CH}_3\text{COONa}/25$  cm<sup>3</sup>

respectiv:

$$\bar{c}_i = 1,009 + 48,88 \text{ tg } \alpha_i \quad (6)$$

mg  $\text{CH}_3\text{COONa}/25$  cm<sup>3</sup>



Pentru a putea afla dreptele care mărginesc banda de dispersie a rezultatelor individuale în jurul dreptei celei mai probabile, s-a calculat abaterea medie patratică de selecție  $s$  (exprimată în concentrații), folosind funcția practică de determinare :

$$s = \bar{f} \cdot s_{tgz} \quad (7)$$

respectiv :

$$s = 48,88 \cdot 4,095 \cdot 10^{-3} = 2,002 \cdot$$

$$10^{-1} \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3 \quad (\xi)$$

Banda de dispersie este limitată de dreptele :

$$\bar{c}_{sup} = (\bar{f} \cdot \text{tg } \alpha_0 + t_{k,Q} \cdot s) + \bar{f} \cdot \text{tg } \alpha_i$$

$$\text{mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3 \quad (9)$$

respectiv :

$$\bar{c}_{sup} = (1,009 + 3,18 \cdot 0,202) +$$

$$+ 48,88 \text{ tg } \alpha_i = 1,65 + 48,88 \text{ tg } \alpha_i$$

$$\text{mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3 \quad (10)$$

și :

$$\bar{c}_{inf} = (\bar{f} \cdot \text{tg } \alpha_0 - t_{k,Q} \cdot s) + 48,88$$

$$\text{tg } \alpha_i \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3 \quad (11)$$

respectiv :

$$\bar{c}_{inf} = (1,009 - 3,18 \cdot 0,202) +$$

$$+ 48,88 \text{ tg } \alpha_i = 0,37 +$$

$$+ 48,88 \text{ tg } \alpha_i \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3 \quad (12)$$

Aici  $t_{k,Q}$  este parametrul repartiției Student pentru  $k$  grade de libertate și un nivel de semnificație  $Q$  ales. În acest caz  $k = 3$ , iar nivelul de semnificație a fost ales pentru  $Q = 0,005$ , deci  $t_{k,Q} = 3,18$ . Se vede că toate punctele experimentale sînt situate în această bandă de dispersie, deci nu se pune problema eliminării valorilor dubioase. Pe baza acestor date experimentale se poate afirma că se pot determina cantități de acetat de sodiu cuprinse între 1—5 mg/25 cm<sup>3</sup> (în soluția măsurată). Domeniul de aplicabilitate al metodei este caracterizat de [18] :

$$\Delta C = \frac{c_{max}}{c_{min}} = \frac{5 \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3}{1 \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3} = 5 \quad (13)$$

Tabel 4

Timpul (in minute)	Absorbanța măsurată în proba			
	1	2	3	4
1	0,046	0,029	0,034	0,031
2	0,078	0,058	0,090	0,091
3	0,116	0,089	0,154	0,154
4	0,153	0,122	0,217	0,218
5	0,198	0,170	0,280	0,280
6	0,262	0,220	0,343	0,363
7	0,319	0,271	0,407	0,426
8	0,380	0,328	0,471	0,489
9	0,440	0,382	0,535	0,554
10	0,505	0,440	0,599	0,616
11	0,515	0,510	0,654	0,676
12	0,640	0,570	0,714	0,738
13	0,700	0,635	0,774	0,822
14	0,760	0,690	0,803	0,840
tg $\alpha_{ij}$	0,062	0,0605	0,064	0,063

tg  $\alpha_i = 0,062$ ;  $s_i = 0,0027$ ; temperatura: 294 K;  
 $c_i = 4 \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3$

Tabel 5

Timpul (in minute)	Absorbanța măsurată în proba			
	1	2	3	4
1	0,018	0,018	0,013	0,017
1	0,078	0,079	0,089	0,091
3	0,150	0,160	0,172	0,174
4	0,230	0,241	0,266	0,257
5	0,302	0,302	0,349	0,341
6	0,400	0,382	0,423	0,424
7	0,500	0,463	0,507	0,506
8	0,630	0,542	0,592	0,589
9	0,680	0,622	0,696	0,672
10	0,780	0,701	0,760	0,755
11	0,910	0,780	0,845	0,838
12	0,910	0,858	0,916	0,911
13	1,220	0,902	0,975	0,968
14	1,240	0,920	1,020	0,972
tg $\alpha_{ij}$	0,082	0,080	0,084	0,083

tg  $\alpha_i = 0,082$ ;  $s_i = 0,00173$ ; temperatura: 294 K;  
 $c_i = 5 \text{ mg CH}_3\text{COONa}/25 \text{ cm}^3$ ;  $s_{tgz} = 0,004095$

și

$$\Delta P = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\max}}{\operatorname{tg} \alpha_{\min}} = \frac{0,082}{0,0011} = 7,45 \quad (14) \quad \text{deci} \quad \Delta C = 5 < 7,45 = \Delta P \quad (15)$$

*Observație.* Această metodă a fost verificată experimental de nenumărate ori începînd cu anul 1963, timp în care s-a constatat că cel mai important parametru care asigură reproductibilitatea rezultatelor este menținerea constantă a temperaturii de lucru, fapt care a impus folosirea unui electrofotocolorimetru FEK—M termostatat.

(Intrat în redacție la 10 decembrie 1970)

## BIBLIOGRAFIE

1. K. B. Yatsimirskii, *Kineticheskie metody analiza*, Goskhimizdat, Moskva, 1953.
2. D. Costache, *Determinarea urmelor de cobalt prin metoda cinetică*. Teză de doctorat, Universitatea București, 1969.
3. R. E. Hamm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5670 (1953).
4. D. W. Margerum, *J. Phys. Chem.*, **63**, 336 (1959).
5. C. Furlani, G. Morpurgo, G. Sartori, *Z. anorg. allg. Chem.*, **303**, 1 (1960).
6. R. Pribil, V. Simon, D. Dolezal, *Chem. Listy*, **46**, 88 (1952).
7. R. Pribil, V. Simon, D. Dolezal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 573 (1951).
8. D. A. Aikens, Ch. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **34**, 1707 (1962).
9. M. T. Beck, S. Seres, I. Bardî, *Magy. Kém. Foly.*, **69**, 46 (1963).
10. M. T. Beck, I. Bardî, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **29**, 283 (1961).
11. O. Fouchcourt, P. Belin, *Comp. rend.*, **262**, 605 (1966).
12. C. Liteanu, I. Al. Crișan, *Studii și Cerc. Chim. (Cluj)*, **12**, (2) 261 (1961), *Chem. Abstr.* **58**, 9615 h (1963), *Anal. Abstr.*, **10**, 1315 (1963).
13. I. Al. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului (III), aluminiului (III) și cromului (III)*, Dizertație, Cluj, 1964, p. 222—249.
14. I. Al. Crișan, C. Liteanu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chemia*, **10**, (1), 113 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 15825 c (1965).
15. V. K. Rao, D. S. Sundar, M. N. Sastri, *Chemist-Analyst*, **54**, 86 (1965).
16. S. R. M. Agger, I. H. M. Hedrick, C. E. Hedrick, *J. Chem. Ed.*, **43**, 541 (1966).
17. I. Al. Crișan, *Statistica analizelor chimice*, p. 52 (extras din lucrarea *Metode fizice de analiză în chimia analitică*, vol. VI), Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petoliere, București, 1970.
18. I. Al. Crișan — sub tipar.

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ

(Резюме)

В статье даётся новый метод определения ацетата натрия в чистых растворах кинетическим способом, используя в качестве индикаторной реакции образование этилендиаминтетраацетата хрома (III). Метод был проверен статистически, и с помощью статистических параметров были вычислены эмпирическая функция определения (наиболее вероятная прямая эталонирования), полоса дисперсии и количественные параметры точности и правильности определения.

## DÉTERMINATION CINÉTIQUE DE L'ACÉTATE DE SODIUM

(Résumé)

Les auteurs apportent dans leur travail une nouvelle méthode pour la détermination de l'acétate de sodium en solutions pures par voie cinétique, en employant comme réaction indicatrice la formation d'éthylenediaminetetraacétate de chrome (III). La méthode a été vérifiée par la statistique; ensuite, à l'aide des paramètres statistiques, on a calculé la fonction empirique de détermination (la droite d'étalonnage la plus probable), la bande de dispersion et les paramètres quantitatifs de la précision, de l'exactitude et de la correction de la détermination.

## EXPRIMAREA MATEMATICĂ A FENOMENELOR CHIMICE

IOAN AL. CRÎȘAN

În actuala etapă de dezvoltare a științelor naturii se simte din ce în ce mai acut nevoia generalizării exprimării matematice, deci cantitative, a unor fenomene și legi naturale. Dar, la caracterizarea, reflectarea, interpretarea și exploatarea matematică a fenomenelor naturale, deci și a celor chimice, este necesar ca cercetătorii să dispună de concepte, definiții, reguli și procedee matematice clare, care să permită o tratare unitară și o redare cât mai exactă a fenomenelor. În același timp, este necesar ca modul de redare a fenomenelor să permită obținerea unei imagini cât mai generale asupra unor ansambluri de fenomene, numai aparent diferite unele de altele. Pe de altă parte, formulele generale care se referă la ansambluri de fenomene trebuie să se reducă la formule mai simple, pe măsură ce se restrânge mulțimea fenomenelor care interesează într-un caz concret dat. Un studiu mai atent al modului de exprimare matematică a fenomenelor naturii scoate imediat în evidență lipsa unui „cod de exprimare matematică a fenomenelor naturale”. Pentru a crea o bază științifică în vederea elaborării unui astfel de cod, care să fie apoi aplicat de orice cercetător în domeniul naturii, pe baza teoriei matematice a mulțimilor, în cele de mai jos se dau câteva definiții și reguli referitoare la exprimarea matematică a fenomenelor chimice. Evident, cele ce urmează constituie doar un început, care ar putea fi continuat și dezvoltat, astfel, încât să se poată obține o codificare a unor reguli și procedee care să se poată aplica la toate domeniile științelor naturii. Pentru claritate, regulile de mai jos se bazează pe un sistem de definiții convenabil ales și care ține cont de două tipuri de mulțimi: mulțimea fenomenelor și mulțimea parametrilor care caracterizează cantitativ diferitele fenomene.

DEFINIȚIA 1. Se numește fenomen elementar (notat  $s_i$ ) o proprietate (manifestare) oarecare specifică unei substanțe chimice individuale bine precizate.

DEFINIȚIA 2. Mulțimea fenomenelor elementare identice este:

$$S_j = \{s_i; i = 1, 2, \dots, m\} (j = 1, 2, \dots).$$

DEFINIȚIA 3. Mulțimea fenomenelor elementare este:

$$S = \{S_j\}.$$

DEFINIȚIA 4. Se numește fenomen chimic (notat  $t_i$ ) o transformare (comportare) oarecare a uneia sau mai multor substanțe chimice.

DEFINIȚIA 5. Mulțimea fenomenelor chimice identice este:

$$T_j = \{t_i; i = 1, 2, \dots, n\} (j = 1, 2, \dots)$$

DEFINIȚIA 6. Mulțimea fenomenelor chimice este:

$$T = \{T_j\}.$$

DEFINIȚIA 7. Se numește parametru specific (notat  $p_i$ ), o mărime oarecare (dimensională sau adimensională) și numai una, care poate reflecta matematic un fenomen elementar oarecare.

Din practică se știe că este util ca totdeauna parametrul folosit să reflecte sensul principal al fenomenului elementar la care se referă.

DEFINIȚIA 8. Mulțimea parametrilor specifici identici este:

$$P_j = \{p_i; i = 1, 2, \dots, m\} (j = 1, 2, \dots)$$

DEFINIȚIA 9. Mulțimea parametrilor specifici este:

$$P = \{P_j\}.$$

DEFINIȚIA 10. Se numește parametru chimic (notat  $k_i$ ) o mărime oarecare (dimensională sau adimensională) și numai una, care poate reflecta matematic un fenomen chimic oarecare.

Este util ca și în acest caz să se folosească numai parametrul chimic care reflectă sensul principal în care se petrec fenomenele chimice la care se referă.

DEFINIȚIA 11. Mulțimea parametrilor chimici identici este:

$$K_j = \{k_i; i = 1, 2, \dots, n\} (j = 1, 2, \dots).$$

DEFINIȚIA 12. Mulțimea parametrilor chimici este:

$$K = \{K_j\}.$$

DEFINIȚIA 13. Se numește funcție elementară (notată  $f$ ) o lege de compoziție prin care elementele mulțimii  $S_j$  a fenomenelor elementare identice sînt puse în corespondență biunivocă cu elementele mulțimii  $P_j$  a parametrilor specifici identici:

$$f: S_j \rightarrow P_j.$$

În practică, funcțiile  $f$  se definesc și cu referire la condiții de lucru bine precizate, deci la condiții standard.

DEFINIȚIA 14. Mulțimea funcțiilor elementare este:

$$F = \{f\}.$$

DEFINIȚIA 15. Se numește funcție de transformare (notată  $g$ ) o lege de compoziție prin care elementele mulțimii  $T_j$  a fenomenelor chimice identice sînt puse în corespondență biunivocă cu elementele mulțimii  $K_j$  a parametrilor chimici identici:

$$g: T_j \rightarrow K_j.$$

Este evident, că și funcțiile  $g$  se vor referi la condiții standard.

DEFINIȚIA 16. Mulțimea funcțiilor de transformare este:

$$G = \{g\}.$$

DEFINIȚIA 17. Se numește funcție chimică (notată  $h$ ) o lege de compoziție oarecare prin care elementele mulțimii  $P$  a parametrilor specifici sînt puse în corespondență cu elementele mulțimii  $K$  a parametrilor chimici:

$$h: P \rightarrow K.$$

Această definiție scoate în evidență nevoia de a se exprima un fenomen chimic printr-un parametru chimic oarecare, dedus în funcție de parametrii specifici care corespund tuturor fenomenelor elementare participante la fenomenul chimic respectiv. Nu este util întotdeauna a se folosi parametri definiți pentru fenomene globale. Dacă nu se cunosc toate fenomenele elementare participante, este uneori mai bine a se exprima numai ceea ce se cunoaște exact, lăsînd cîmp liber cercetării. Folosirea unor parametri globali creează de multe ori un fals sentiment de cunoaștere, duce la absolutizarea cunoștințelor relative și maschează acțiunea specifică a fiecărui fenomen elementar participant. Un exemplu de asemenea parametru global este cel numit „forță ionică” sau „tărie ionică”, criticat azi din ce în ce mai mult.

DEFINIȚIA 18. Mulțimea funcțiilor chimice este:

$$H = \{ h \}.$$

Cu ajutorul acestor definiții se pot enunța axiomele și teoremele caracterizării matematice a fenomenelor chimice:

AXIOMA 19. *Fenomene identice se caracterizează prin parametri identici, iar fenomene diferite se caracterizează prin parametri diferiți. Simbolul caracterizării este  $\mapsto$ , iar al necaracterizării este  $\nrightarrow$ .*

TEOREMA 20. *Un parametru specific oarecare  $p_i \in P_j$  caracterizează un fenomen elementar  $s_i \in S_j$  dat, dacă și numai dacă există o funcție elementară  $f \in F$ , astfel încît  $f: S_j \rightarrow P_j$ . Deci:*

$$p_i \in P_j \mapsto s_i \in S \Leftrightarrow \exists f \in F; \quad f: S_j \rightarrow P_j.$$

TEOREMA 21. *Un parametru chimic oarecare  $k_i \in K_j$  caracterizează un fenomen chimic  $t_i \in T_j$  dat, dacă și numai dacă există o funcție de transformare  $g \in G$ , astfel încît  $g: T_j \rightarrow K_j$ . Deci:*

$$k_i \in K_j \mapsto t_i \in T_j \Leftrightarrow \exists g \in G; \quad g: T_j \rightarrow K_j.$$

CONSECINȚA 22. Dacă există o funcție elementară  $f: S_j \rightarrow P_j$ , atunci pentru orice fenomen elementar  $s_i \in S_j$  există un parametru specific și numai unul  $p_i \in P_j$  care îl caracterizează.

CONSECINȚA 23. Dacă există o funcție de transformare  $g: T_j \rightarrow K_j$  atunci pentru orice fenomen chimic  $t_i \in T_j$  există un parametru chimic și numai unul  $k_i \in K_j$  care îl caracterizează.

TEOREMA 24. *Dacă sînt satisfăcute condițiile:*

1.  $\exists f: S_j \rightarrow P_j$
2.  $\exists g: T_j \rightarrow K_j$
3.  $S_j \cap T_j \neq \emptyset$

*atunci există o funcție chimică  $h \in H$ , astfel încît  $h: P_j \rightarrow K_j$ . Această teoremă se poate numi teorema de existență a funcțiilor chimice.*

TEOREMA 25. Fie submulțimile  $S_i \subset S_j$ ,  $P_i \subset P_j$ ,  $T_i \subset T_j$ ,  $K_i \subset K_j$  și  $H_i \subset H_j$ . Dacă există o funcție chimică  $h_i \in H_i$ , astfel încât:

$$h_i: P_i \rightarrow K_i$$

și dacă sînt satisfăcute și condițiile:

1.  $\exists f: S_j \rightarrow P_j$
2.  $\exists g: T_j \rightarrow K_j$
3.  $S_j \cap T_j \neq \emptyset$

atunci există o funcție chimică  $h \in H$ :

$$h: P_j \rightarrow K_j$$

astfel încît funcția chimică  $h$  este o extensiune a funcției chimice particulare  $h_i$ .

În fond teorema 25 a extensiunii funcțiilor chimice reflectă un procedeu de generalizare din științele exacte și arată că pentru a putea găsi o funcție care să se refere la o mulțime de fenomene identice, este necesar și suficient a exprima funcția generală ținînd cont de parametrii definiți pentru mulțimile cele mai mari care cuprind toate fenomenele de același tip.

TEOREMA 26. Fie șirurile de mulțimi  $(S_j)_{j \in \mathbb{N}} \subset S$ ,  $(P_j)_{j \in \mathbb{N}} \subset P$ ,  $(T_j)_{j \in \mathbb{N}} \subset T$  și  $(K_j)_{j \in \mathbb{N}} \subset K$ . Dacă există un șir de mulțimi de funcții chimice  $(H_j)_{j \in \mathbb{N}} \subset H$  și sînt satisfăcute condițiile:

1.  $\exists f: \bigcup_{j \in \mathbb{N}} S_j \rightarrow \bigcup_{j \in \mathbb{N}} P_j$
2.  $\exists g: \bigcup_{j \in \mathbb{N}} T_j \rightarrow \bigcup_{j \in \mathbb{N}} K_j$
3.  $\bigcup_{j \in \mathbb{N}} (S_j \cap T_j) \neq \emptyset$

atunci există o funcție chimică  $h \in H$ :

$$h: \bigcup_{j \in \mathbb{N}} P_j \rightarrow \bigcup_{j \in \mathbb{N}} K_j$$

astfel încît funcția chimică  $h$  este o extensiune pentru orice funcție chimică particulară  $h_j \in \bigcup_{j \in \mathbb{N}} H_j$ .

Evident, teorema 26 este o extindere a teoremei 25 și reflectă un alt procedeu de generalizare din științele naturii, referitor la ansambluri de mulțimi diferite între ele. Se vede că pentru a putea găsi o funcție chimică care se referă la o reuniune de fenomene chimice, este necesar și suficient a extinde parametrii specifici și parametrii chimici la reuniunile tuturor fenomenelor elementare și fenomenelor chimice care participă la ansamblul de fenomene chimice și a exprima parametrul chimic extins în funcție de parametrii specifici extinși care se referă la toate tipurile de fenomene elementare participante.

TEOREMA 27. Fie  $h \in H$  o funcție chimică:

$$h: P \rightarrow K$$

și fie  $S_j \subset S$ ,  $P_j \subset P$ ,  $T_j \subset T$ ,  $K_j \subset K$  și  $H_j \subset H$ . In orice situație concretă pentru care sînt satisfăcute condițiile:

1.  $\exists f: S_j \rightarrow P_j$
2.  $\exists g: T_j \rightarrow K_j$
3.  $S_j \cap T_j \neq \emptyset$

există o funcție chimică  $h_j \in H_j$ :

$$h_j: P_j \rightarrow K_j$$

astfel încît  $h_j$  este o restricție (un caz particular) a funcției chimice  $h$ .

Această teoremă reflectă un fapt care apare frecvent în practică. De fiecare dată cînd o formulă generală este aplicată numai pe unele submulțimi de fenomene, formula se reduce la cazuri particulare mai simple, astfel încît diferitele cazuri particulare, aparent sau real, se deosebesc foarte mult între ele.

AXIOMA 28. Parametrii specifici  $p_i$  și parametrii chimici  $k_i$  au valori concrete:

$$p_i = \begin{cases} x \in \mathbf{R}; s_i \in S_j; S_j \neq \emptyset \\ e; s_i \in \emptyset \end{cases}$$

$$k_i = \begin{cases} x \in \mathbf{R}; t_i \in T_j; T_j \neq \emptyset \\ e; t_i \in \emptyset \end{cases}$$

unde  $\mathbf{R}$  este corpul numerelor reale, iar  $e$  este elementul matematic neutru.

Această axiomă reflectă și faptul real, după care nici un fenomen absent nu poate influența acțiunea fenomenelor prezente. De exemplu la folosirea formulei pentru calculul pH-ului în soluții diluate de săruri ale bazelor slabe cu acizi tari, cum este  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c}{k_b}}$$

(unde  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  este produsul ionic al apei,  $c$  este concentrația sării, iar  $k_b$  este constanta de disociere a bazei slabe  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), dacă nu se respectă axioma 28, în cazul soluțiilor diluate ar trebui scris:

$$c \rightarrow 0 \Rightarrow [\text{H}^+] \rightarrow 0$$

în totală contradicție cu realitatea. Respectînd axioma, trebuie scris:

$$\left. \begin{matrix} c \rightarrow e \\ k_b \rightarrow e \end{matrix} \right\} \Rightarrow [\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

și se vede că la concentrații foarte mici, formula reflectă faptul că pH-ul soluției tinde spre cel al solventului pur (aici apa), așa cum se cunoaște din practică.

AXIOMA 29. Parametrii specifici  $p_i$  și parametrii chimici  $k_i$  au valori concrete:

$$p_i = \begin{cases} x \in \mathbf{R}; p_i \mapsto s_i \\ e; p_i \mapsto s_i \end{cases}$$

$$k_i = \begin{cases} x \in \mathbf{R}; k_i \mapsto t \\ e; k_i \mapsto t_i \end{cases}$$

și

De exemplu, fie  $S_{pd}$  mulțimea speciilor chimice parțial dissociate,  $S_{td}$  mulțimea speciilor chimice total dissociate, iar  $P_{dp}$  mulțimea constantelor de disociere  $k_{dis}$ . Este evident că dacă:

1.  $\exists f: S_{pd} \rightarrow P_{pd} \Rightarrow p_i \in P_{pd} \mapsto s_i \in S_{pd}$
2.  $\nexists f: S_{td} \rightarrow P_{pd} \Rightarrow p_i \in P_{pd} \mapsto s_i \in S_{td}$

Deci constantele de disociere, de stabilitate, de formare etc. au valori bine precizate, distincte și caracteristice numai dacă formulele care le cuprind se referă la specii chimice parțial dissociate și sînt egale cu elementul matematic neutru dacă formulele se referă la specii chimice total dissociate. Ca atare, nu se poate admite nici trecerea la limită:  $k_{dis} \rightarrow \infty$  dacă specia chimică este practic total dissociată și nici trecerea la limită:  $k_{dis} \rightarrow 0$  dacă specia chimică nu disociază de loc. Aici este vorba de fenomene diferite, care trebuie caracterizate diferit, așa cum arată axioma 19. Din acest exemplu se vede că și axioma 29 reflectă o situație reală și deci nerespectarea ei poate duce la interpretări greșite.

Cu ajutorul acestor noțiuni, axiome și teoreme ale exprimării matematice a fenomenelor chimice se pot evita multe confuzii, dar se poate schița și drumul spre căutarea celor mai generale legi ale chimiei. Evident, cele de mai sus pot fi completate și dezvoltate, iar orice critică sau observație va fi bine venită. În același timp, se vede că introducerea în chimie a sistemului de definiții, axiome și teoreme, mult folosit în matematică, și fundamentarea noțiunilor de chimie pe baza teoriei mulțimilor permite să se ajungă la concluzii generale deosebit de valoroase pentru practica chimică, așa cum o dovedesc multe studii din ultimii ani [1-3].

(Intrat în redacție la 12 decembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. R. Aris, *Archive for rational mechanics and analysis*, **19**, (2) (1965).
2. J. Wei, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **4**, (2), 161 (1965).
3. M. Barrère, R. Prud'homme, *Aérothermochimie des écoulements homogènes*, Gauthier-Villars, Paris, 1970, p. 10.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

(Резюме)

В статье приводится система определений, аксиом и теорем математического отражения химических явлений, введенных с целью положить начало общему коду для количественного выражения явлений природы. Введенные понятия основаны на двух типах множеств: множество химических явлений и множество параметров, которые могут охарактеризовать их. Подчеркивается роль нейтрального математического элемента в применении общих формул к практическим случаям.

#### MATHEMATICAL EXPRESSION OF THE CHEMICAL PHENOMENA

(Summary)

A system of definitions is presented in the paper, axioms and theorems of the mathematical reflection of the chemical phenomena, introduced with the aim of founding a general code for expressing the natural phenomena quantitatively. The notions introduced here are based on two types of multitudes: the multitude of the chemical phenomena and the multitude of the parameters able to characterize them. The role of the neutral mathematical element is emphasised in applying the general formulae to practical cases.



## DETERMINAREA DIRECTĂ A URANIULUI ÎN PREZENȚĂ DE n-TRIBUTILFOSFAT PRIN METODA RETRODIFUZIEI RADIAȚIILOR $\beta$

GHEORGHE MARCU, FLOBIAN TOLEA ȘI IOAN BUCĂ

*Lucrare prezentată la Consfătuirea pe față a chimiștilor analiști, „Automatizarea în chimia analitică”, Piatra Neamț, 24–25 mai 1968*

Într-o lucrare anterioară [1] s-a stabilit că între intensitatea radiațiilor  $\beta$  retrodifuzate și concentrația soluțiilor de uraniu, există o foarte bună dependență liniară, în domeniul de concentrații 0,50–75,00 g U/l. Această comportare ne-a permis să elaborăm o metodă rapidă de analiză a soluțiilor de uraniu cu o eroare medie de 0,50%.

În virtutea acestor rezultate, s-au extins studiile de determinare a uraniului în prezența altor elemente [2]. Rezultatele obținute au stabilit că în sisteme binare, uraniul poate fi determinat din soluții cu o eroare medie de 0,70% în prezență de 0–50% g/l de metal, în cazul Al, Fe, Co, Ni, Cu și cu o eroare maximă de 2,0% în prezență de 0,1–15% g Pb/l.

Lucrarea de față își propune să studieze posibilitatea determinării directe a uraniului în extractul organic (n-tributilfosfat) în cazul utilizării extracției cu solvenți organici la separarea uraniului din concentratele de uraniu sau din soluțiile rezultate în procesul de recuperare a lui din combustibilii nucleari cu uraniu, utilizați în reactorii nucleari.

Ca solvent organic s-a folosit n-tributilfosfatul (TBP) diluat cu petrol lampant, iar extracția uraniului din faza apoasă s-a făcut în prezență de acid azotic 4–5 M.

Pe baza dependenței dintre intensitatea radiației  $\beta$  retrodifuzate și concentrația uraniului în faza organică, s-a trasat curba etalon  $A_{ret} = f(C_U)$  care a fost utilizată la determinarea uraniului din probe cu conținut variabil de săruri de uraniu.

**Modul de lucru.** S-a folosit o soluție de azotat de uraniu, al cărui titru în uraniu s-a stabilit gravimetric prin precipitare cu acid p-aminobenzoic și piridină. Din această soluție s-au preparat probele etalon prin diluare la balon cotat. Extracția uraniului s-a făcut cu TBP diluat cu petrol lampant în raport 1:2 în volume. S-au luat: 5, 10, 15, 20, 25 ml soluție de azotat de uraniu care conținea 10,92 g U/l într-un balon cotat de 50 ml; s-a adăugat acid azotic 10 M, în așa fel încât concentrația acestuia în faza apoasă să fie 5 M și s-a completat la cotă cu apă distilată. Soluția obținută s-a trecut cantitativ într-o pîlnie de extracție unde s-au adăugat 50 ml din solventul organic. După o agitare energetică de mai multe ori, timp de 5 minute, s-a separat faza organică de faza apoasă și s-a măsurat intensitatea radiației  $\beta$  retrodifuzată de către sarea de uraniu conținută în solventul

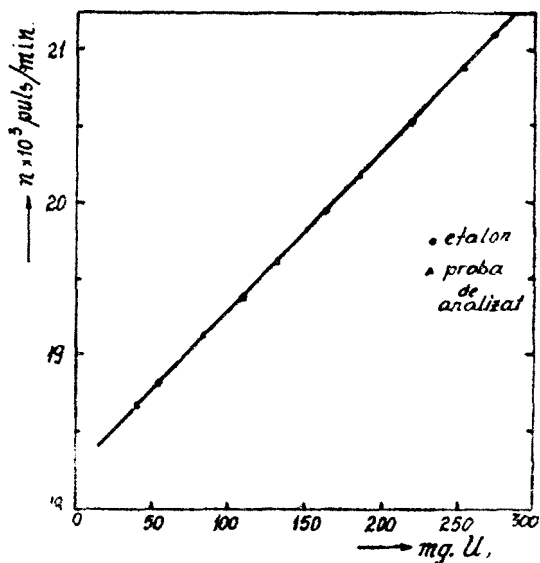


Fig. 1. Curba etalon pentru determinarea conținutului în uraniu  $\Delta_{ret} = f(C_U)$ .

Tabel 1

Rezultatele obținute la analiza unor soluții de azotat de uraniu în prezență de n-tributilfosfat și  $\text{HNO}_3$  4 M (1:2) prin metoda retrodifuziei radiațiilor  $\beta$

Nr. crt.	U calculat		$\Delta_{ret}$ puls/min	U găsit mg	%
	ml $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	mg U			
1	3,75	41,25	18 675	40,95	-0,73
2	7,50	82,50	19 120	83,00	+0,60
3	12,00	132,00	19 620	132,75	+0,56
4	17,00	187,00	20 185	186,60	-0,27
5	23,00	253,00	20 880	253,00	0,00

permite urmărirea concentrației soluțiilor de uraniu în instalațiile industriale, în plin flux tehnologic.

3. Apreciem că metoda poate fi aplicată atât în cazul prelucrării concentratelor bogate în uraniu folosite la prepararea și elaborarea uraniului necesar industriei nucleare, cât și la recuperarea lui din soluțiile rezultate la precurarea combustibililor nucleari pe bază de uraniu utilizați în pilele nucleare.

organic, sub acțiunea unui fascicul de radiații emis de o sursă de  $^{204}\text{Tl}$ , de activitate  $\sim 20$  mCi [3-5].

Pentru înregistrare s-a folosit un numărător nuclear NUNEMEDIT 747 prevăzut cu o sondă de scintilație de tip SDS-129, cu cristal  $\beta$ -sensibil.

Pe baza rezultatelor obținute s-a trasat curba etalon  $\Delta_{ret} = f(C_U)$  (fig. 1) care s-a utilizat în continuare la determinarea unor cantități variabile de azotat de uraniu în n-tributilfosfat. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1. Din datele prezentate se constată că metoda retrodifuziei radiațiilor  $\beta$  se poate folosi cu succes la determinarea conținutului de uraniu direct în extractul organic, în cazul de față în n-tributilfosfat.

**În concluzie.** 1. S-a stabilit pentru prima dată posibilitatea determinării directe a uraniului sub formă de sare de uraniu în prezența unui solvent organic, în cazul de față n-tributilfosfat, prin metoda retrodifuziei radiațiilor  $\beta$

2. Metoda se poate aplica pentru sisteme conținând cel puțin 0,825 g U/l cu o eroare medie  $< 0,8\%$ . Ea este rapidă și se poate automatiza astfel ca să

## BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu, Fl. Tolea, V. Săcelean, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, **12**, 51 (1967).
2. Gh. Marcu, Fl. Tolea, V. Săcelean, Rev. Roum. Chim., **12**, 653 (1967).
3. Gh. Marcu, Gh. Murgu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, 7 (1963).
4. Gh. Marcu, Fl. Tolea, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**, 7 (1966).
5. Gh. Marcu, I. Ciora, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**, 125 (1966).

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В ПРИСУТСТВИИ n-ТРИБУТИЛФОСФАТА МЕТОДОМ  
ОТРАЖЕНИЯ  $\beta$ -ЛУЧЕЙ

(Резюме)

Впервые установлена возможность прямого определения урана в виде ураниловой соли в присутствии органического растворителя (n-трибутилфосфата) методом отражения  $\beta$ -лучей. Метод можно применять для систем, содержащих по крайней мере 0,825 U/л со средней ошибкой  $< 0,8\%$ . Данный метод является скоростным и может быть автоматизирован, с тем чтобы позволить прослеживание концентраций растворов уранила в промышленных установках в полном технологическом потоке. Авторы считают, что метод можно применять и в случае обработки концентратов, богатых ураном, использованных для приготовления и выработки урана, необходимого для ядерной промышленности, так и в случае его рекуперации из растворов, полученных при обработке ядерного горючего на основе урана в ядерных элементах.

DIRECT DETERMINATION OF URANIUM IN THE PRESENCE OF n-TRIBUTYLPHOSPHATE  
THROUGH THE METHOD OF BACKSCATTERED  $\beta$ -RADIATIONS

(Summary)

The possibility of directly determining the uranium under the form of salt of uranyl in the presence of an organic solvent (n-tributylphosphate) was established for the first time by the method of Backscattered  $\beta$ -radiations. The method can be applied for systems containing at least 0,825 g U/l with a medium error of 0,8%. It is rapid and can be automatized so that it should allow following the concentration of the solutions of uranyl in industrial installations in full technological flux.

It is considered that the method can be applied both for processing the concentrates rich in uranium used in order to prepare and elaborate the uranium necessary for the nuclear industry, and for recuperating it from the solutions resulted while processing the nuclear fuels based on uranium in the nuclear piles.



În cel de al XVI-lea an de apariție (1971) *Studia Universitatis Babeș — Bolyai* cuprinde seriile :

matematică — mecanică (2 fascicule) ;  
fizică (2 fascicule) ;  
chimie (2 fascicule) ;  
geologie — mineralogie (2 fascicule) ;  
geografie (2 fascicule) ;  
biologie (2 fascicule) ;  
filozofie ;  
sociologie ;  
științe economice (2 fascicule) ;  
psihologie — pedagogie ;  
științe juridice ;  
istorie (2 fascicule) ;  
lingvistică — literatură (2 fascicule).

На XVI году издания (1971) *Studia Universitatis Babeș — Bolyai* выходит следующими сериями :

математика — механика (2 выпуска) ;  
физика (2 выпуска) ;  
химия (2 выпуска) ;  
геология — минералогия (2 выпуска) ;  
география (2 выпуска) ;  
биология (2 выпуска) ;  
философия ;  
социология ;  
экономические науки (2 выпуска) ;  
психология — педагогика ;  
юридические науки ;  
история (2 выпуска) ;  
языкознание — литературоведение (2 выпуска) ;

Dans leur XVI-me année de publication (1971) les *Studia Universitatis Babeș — 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