

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

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. I. AL. CRIȘAN, conf. E. VARGHA (secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

 Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon: 134 50 3

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — SOMMAIRE — CONTENTS — INHALT

- C. MANOLIU, C. LITEANU, Dosage flamméphotométrique du calcium en présence de l'ion sulfurique sous forme de sulfate de calcium • Determinarea flammotometrică a calciului în prezența ionului sulfuric, sub formă de sulfat de calciu • Пламфотометрическое определение кальция в присутствии сернокислого иона в виде сульфата кальция 5
- L. ONICIU, A. SOÓ, E. SCHMIDT, E. SUCIU, Oxygen/Air Electrodes (I) The Electroreduction of Oxygen on Porous Carbon-Silver-Copper Electrodes • Electrozi de oxigen/aer (I). Electroreducerea oxigenului pe electrozi poroși de cărbune-argint-cupru • Электроды кислород/воздух (I). Электровосстановление кислорода на пористых электродах из угля-серебра-меди. 9
- E. CHIFU, I. ALBU, M. L. HUSZÁR, Tensiunea superficială a soluțiilor de acid mandelic-aluminiiu (III) • Поверхностное натяжение растворов мандальной кислоты-алюминия (III) • La tension superficielle des solutions d'acide mandélique-aluminium (III) 15
- D. OPRESCU, I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, Thiocyanato-Chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse (VII). Gravimetrische und kolorimetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Tetrathiocyanato-diamin-chromiaten • Compleși tiocianato-cromici în analiza chimică (VII). Dozarea gravimetrică și colorimetrică a mercurului cu tetratiocianato-diamin cromiați • Тиоцианатохромовые комплексы в химическом анализе (VII). Гравиметрическое и колориметрическое определение ртути тетрацианато-диамин-хроматами 19
- C. LITEANU, M. MIOȘCU, I. C. POPESCU, Utilizarea membranelor pentru indicarea punctului de echivalență (VII). Electroful membrană de hirtie de pergament impregnată cu BaSO₄ ca electrod indicator în titrarea potențiometrică acido-bazică automată • Использование мембран для указания точки эквивалентности (VII). Электрод-мембрана из пергаментной бумаги, пропитанной BaSO₄, в качестве индикаторного электрода в автоматическом кислотно-основном потенциометрическом титровании • Utilisation des membranes pour l'indication du point d'équivalence (VII). L'électrode membrane de papier-parcemin imprégnée de BaSO₄ comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique acido-basique automate 25
- CONST. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, M. GAL, Combinaisons complexes aux dérivés diphenyliques (XXVI). Combinaisons complexes de quelques métaux bivalents avec des bases Schiff des diamines aromatiques et le β-résorcylaldéhyde • Combinații complexe cu derivați difenilici (XXVI). Combinații complexe ale unor metale bivalente cu baze Schiff de la diamine aromatice și β-resorcilaldehida • Комплексные соединения с дифенильными производными (XXVI). Комплексные соединения некоторых двухвалентных металлов с основаниями Шиффа от ароматических диаминов и β-резорцилальдегида 31

- CONST. GH. MACAROVICI, E. MOȚIU, *Combinaisons complexes avec des hydroxyacides (XII). Complexes de titane avec les acides gluconique et saccharique* ● *Combi-nații complexe cu hidroxiacizi (XII). Complecși de titan cu acizii gluconic și zaharic* ● *Комплексные соединения с гидроксикислотами (XII). Комплексы титана с глюконовой и сахарной кислотами* 39
- E. PERȚE, CONST. GH. MACAROVICI, *Combi-nații complexe cu hidroxiacizi (XVIII). Studiul potențiomtric și conductometric al sistemului Ga(III)-acid D-zaharic și Ga(III)-zaharat de potasiu* ● *Комплексные соединения с гидроксикислотами (XVIII). Потенциометрическое и кондуктометрическое исследование системы Ga(III)-D-сахарная кислота и Ga(III)-сахарат калия* ● *Combinaisons complexes avec des hydroxyacides (XVIII). Étude potentiométrique et conductométrique du système Ga(III)-acide D-saccharique et Ga(III)-saccharate de potassium* 45
- CS. VÁRHELYI, I. ZSAKÓ, M. ZSIGMOND, *Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen (XXXIX). Einige Probleme der Solvation von Komplexverbindungen in alkalischem Medium und die Aqutation des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ Ions* ● *Cinetica și mecanis-mul reacțiilor de substituție la complecși (XXXIX). Unele probleme ale soluției combinațiilor complexe în mediul bazic și acvația ionului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$* ● *Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XXXIX). Некоторые вопросы сольвации комплексных соединений в щелочной среде и аквация иона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$* 53
- M. IONĂSCU, C. MAKKAY, *Formarea și comportarea oxazolidonelor-(4) (X). Scindarea oxidativă a ciclului oxazolidonic-(4) 2,5-disubstituit* ● *Образование и поведение оксазолидонов-(4) (X). Окислительное расщепление 2,5-двухзамещенного оксазолидонового-(4) цикла* ● *Formation et comportement des oxazolidones-(4) (X). Scindement oxydatif du cycle oxazolidonique-(4) 2,5-disubstitué* 61
- I. GOIA, M. IONĂSCU, *Acridin-N-oxizi (IV)* ● *Акридин-N-окиси (IV)* ● *Acridine-N-Oxydes (IV)* 65
- GH. MARCU, V. SĂCELEAN, *Dozarea fotocolorimetrică a unor soluții concentrate de clorură și sulfat de amoniu* ● *Фотокolorиметрическое определение некоторых концентрированных растворов хлорида и сульфата аммония* ● *Photocolorimetric Determination of Some Concentrated Solutions of Ammonium Chloride and Sulphate* 79
- CONST. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU, M. GAL, *Combinaisons complexes aux dérivés diphenyliques (XXVII). Combinaisons complexes de quelques métaux bivalents avec des bases Schiff des diamines aromatiques et la protocatechualdéhyde* ● *Combi-nații complexe cu derivați difenilici (XXVII). Combi-nații complexe ale unor metale bivalente cu baze Schiff de la diamine aromatice și protocatechualdehida (3,4-dihidroxiben-zaldehida)* ● *Комплексные соединения с дифенильными производными (XXVII). Комплексные соединения некоторых двухвалентных металлов с основаниями Шиффа от ароматических диаминов и протокатехуальдегида (3,4-дигидроксiben-zальдегида)* 81
- I. GANEA, R. ȚĂRANU, *N-Nitrobenzilări prin intermediul tosilaților de nitrobenzil* ● *N-Нитробензилрования посредством нитробензиловых тосилатов* ● *N-Nitrobenzylations par l'intermédiaire des tosylates de nitrobenzyle* 89
- I. CĂDARIU, I. BALDEA, *The Reaction between Chromate and Thiosulfate (IV). The Influence of Copper(II) and Iron(II) Ions upon the Reaction* ● *Reacția dintre cromat și tiou-sulfat (IV). Influența ionilor cupru(II) și fier(II) asupra reacției* ● *Реакция между хроматом и тиосульфатом (IV). Влияние ионов меди(II) и железа(II) на реакцию* 93
- A. POP, I. CORMOȘ, *Contributions to the Study of the Catalitical 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 (III). The Reaction Mechanism.* ● *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 (III). Mecanismul de reacție* ● *К исследованию 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 (III). Механизм реакции* 101
- GH. MARCU, A. BOTAR, *Studiul formării compușilor de uraniu și a unor elemente însoțitoare în mediul de acid monoclor-acetic prin electroforeză pe hirtie (I). Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}* ● *Исследование образования ураниевых соединений и некоторых сопровождающих элементов в среде $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ путём электрофореза на бумаге (I). Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}* ● *Formation Study of Uranium Compounds and of Some Accompanying Elements in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ Medium by Paper Electrophoresis (I) Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}* 109

N. BRINDAȘ, G. NIAC, O variantă termodiferențială a metodei Rast de determinare a maselor moleculare ● Термодифференциальный вариант метода Раста для определения молекулярных масс ● A Differential Thermal Variant of the Rast Method for Molecular Weight Determinations	117
GH. MARCU, M. RUSU, Utilizarea fenomenului de retrodifuzie a radiațiilor β la analiza soluțiilor ● Использование явления отражения β -лучей при анализе растворов ● Utilization of the Phenomenon of β -Radiations Retrodiffusion in Analysing the Solutions	121
I. AL. CRIȘAN, E. M. PICĂ, V. MIHALÇA, G. NONU, T. CORBEANU, M. GOCAN, Titrul cel mai probabil ● Наиболее вероятный титр ● The Most Probable Titre	127
D. COSTACHE, Asupra cineticii unor reacții catalitice ● Относительно кинетических каталитических реакций ● Sur la cinétique de quelques réactions catalytiques	135
I. SIMITI, M. FARKAS, I. SCHWARTZ, Contribuții la studiul unor heterocicli (XXII). Studiul reactivității unor 2-Ar-4-R-tiazoli ● К исследованию некоторых гетероциклов (XXII). Исследование реактивности некоторых 2-Ar-4-R-тиазолов ● Contributions à l'étude de certains hétérocycles (XXII). Étude de la réactivité de certains 2-Ar-4-R-thiazols	141
Recenzii – Рецензии – Livres parus – Books – Bücherbesprechung O carte valoroasă: <i>The Chemistry of Inorganic Ring Systems</i> , de dr. Ionel Haiduc (V. NEAGU)	147
Cronică – Хроника – Chronique – Chronicle – Chronik A III-a Conferință de chimie analitică, Budapesta, august 1970 (M. MIOȘCU)	149

DOSAGE FLAMMEPHOTOMÉTRIQUE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DE L'ION SULFURIQUE SOUS FORME DE SULFATE DE CALCIUM

CORNELIU MANOLIU* et CANDIN LITEANU

L'influence de l'ion sulfurique sur l'émission du calcium dans la flamme est bien connue : cette action a pour effet une diminution de l'intensité d'émission [1-4].

On a étudié les possibilités d'éliminer l'interférence de l'ion SO_4^{2-} [4,5].

On sait que l'adjonction d'ions sulfuriques à la solution d'un sel de calcium a pour effet une dépression de l'émission dans la flamme proportionnelle à la quantité de solution ajoutée et qui devient constante après la réalisation du rapport 1 : 1 entre Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Toute adjonction supplémentaire d'ions sulfuriques n'entraîne pratiquement aucune modification de l'intensité d'émission. Ceci nous a suggéré la possibilité de doser le calcium comme sulfate puisqu'en étudiant l'influence de l'ion sulfurique sur l'émission du calcium on a remarqué que l'obtention d'une courbe d'étalonnage pour l'émission du calcium est possible. Des études effectuées il ressort que pour la même teneur en calcium l'émission sous la forme de sulfate est 5 à 10 fois moins puissante en fonction des conditions de travail et de l'appareillage. Ceci peut être considéré comme un avantage dans le cas de fortes teneurs, en supprimant la nécessité de diluer.

Appareillage : Spectrophotomètre de flamme SP 90 A UNICAM, pourvu d'un brûleur air-acétylène, dispositif automatique d'introduction des échantillons SP-42 et enregistreur SP-22.

Conditions d'enregistrement. $\lambda = 622 \text{ nm}$, ouverture de fente 0,12 mm, sans atténuateur, de faible sensibilité, amplification 5, débit d'air 5 l/minute, débit d'acétylène 800 $\text{cm}^3/\text{minute}$.

Traçage de la courbe de calibration. On prépare une solution étalon de calcium renfermant 1 mg Ca/cm^3 en dissolvant la quantité correspondante de carbonate de calcium spectralement pur J. M. 90 dans le minimum nécessaire d'acide chlorhydrique 1 : 1. Après la dissolution, on ajoute environ 50 cm^3 d'eau distillée, on chauffe à ébullition pour éliminer le bioxyde de carbone on refroidit et on verse quantitativement la solution dans un ballon jaugé en portant à 1000 cm^3 avec de l'eau distillée récemment bouillie.

Dans un set de 7 ballons jaugés de 100 cm^3 , on introduit successivement : 5,0 ; 7,5 ; 10,0 ; 12,5 ; 15,0 ; 17,5 et 20,0 cm^3 de solution étalon. On y ajoute de l'eau distillée jusqu'au volume d'environ 60-75 cm^3 , puis dans chaque ballon on ajoute 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré et on porte à la jauge. On a de la sorte une série d'étalons respectivement à 5 ; 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 15 ; 17,7 et 20 mg $\text{Ca} \%$ sous forme de sulfate. La figure 1 présente l'aspect de la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant les données expérimentales comprises dans le tableau I.

Tableau 1

I (div. galv.)	C (mg Ca %)	Résultats
20,0	5,0	n = 7 ; A = -7,46
33,0	7,5	A ₁ = 5,44
47,0	10,0	s = 0,527
60,0	12,5	t = 2,571
75,0	15,0	s.t. = 1,35
88,0	17,5	I = -7,46 + 5,44 C
101,0	20,0	

* Institut „Petrochim” Ploiești.

Discussions. On remarque d'après les données expérimentales du tableau 1 que l'erreur relative maximum est de $\pm 5\%$ donc entre les limites admises dans la pratique flammephotométrique. Au moyen de l'appareil employé en diminuant l'amplification, on peut déterminer directement des concentrations au-dessus de 20 mg Ca % jusqu'à 30–35 mg Ca %. La courbe reste linéaire, mais au-dessus de cette concentration apparaissent des perturbations dans la flamme et l'erreur dans les dosages augmente.

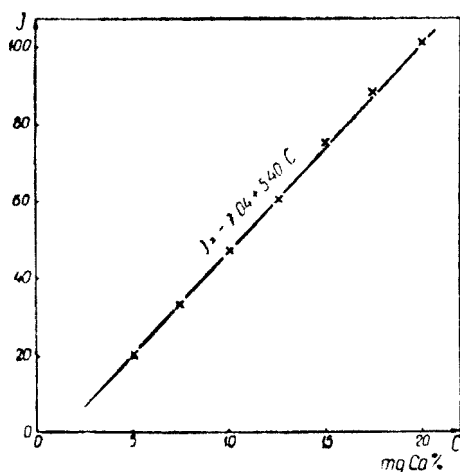


Fig. 1.

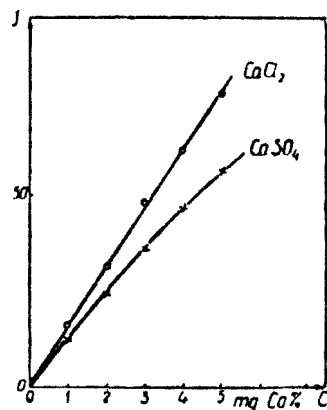


Fig. 2.

La concentration la plus faible employée a été de 5 mg Ca % ; à 5 mg Ca % correspondent 20 divisions du galvanomètre. On a l'impression qu'on pourrait abaisser la limite de dosage, mais ceci n'est pas à recommander puisqu'au-dessous de 5 mg Ca (comme sulfate), la courbe n'est plus linéaire. Pour mettre ce point en évidence, on s'est servi de l'appareil à amplification de haute sensibilité et on a effectué pour le domaine des concentrations de 1 à mg Ca % des enregistrements parallèles pour le calcium comme chlorure et comme sulfate. Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 2. Il est à remarquer que les différences d'intensité enregistrées augmentent seulement pour des concentrations au-dessus de 4–5 mg %, concentrations pour lesquelles la courbe d'étalonnage devient linéaire (le Ca étant sous forme de sulfate).

Conclusions. Le dosage flammephotométrique du calcium comme sulfate ou en présence de l'ion sulfurique est possible lorsque la concentration en calcium est supérieure à 5 mg Ca %. La méthode présente l'avantage qu'on n'a plus à éliminer l'ion sulfurique et qu'on peut exécuter des dosages pour des teneurs plus importantes en calcium. La technique de travail est très simple. L'échantillon, après dissolution, peut être analysé par pulvérisation dans la flamme. Pour que tout le calcium se trouve sous forme de sulfate, on doit ajouter de l'acide sulfurique en excès.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Pietzka et H. Chun, *Angew. Chem.*, **71**, 276 (1959).
2. G. L. Baker et L. H. Johnson, *Analyt. Chem.*, **26**, 465 (1954).
3. J. Malinowski et D. Danciewicz, *Chem. Analit. (Warszawa)*, **6**, 177 (1961).
4. J. Yofé et R. Finkelstein, *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 167 (1958).
5. S. Fukushima, *Mikrochim. Acta*, **10**, 167 (1958).

DETERMINAREA FLAMFOTOMETRICĂ A CALCIULUI ÎN PREZENȚA IONULUI SULFURIC,
SUB FORMĂ DE SULFAT DE CALCIU

(Rezumat)

Se expune o metodă analitică de determinare în flacără a calciului sub formă de sulfat, bazată pe faptul că calciul emite radiații și sub formă de sulfat de calciu proporționale cu concentrația în calciu.

Metoda se pretează pentru determinarea unor concentrații mai mari de 5 mg Ca%. Astfel este posibilă determinarea directă a calciului în prezența ionului sulfuric, fără altă precauție decât aceea ca ionul sulfuric să fie în exces față de raportul de 1:1 pentru $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$. Rezultatele obținute dau erori relative de cel mult $\pm 5\%$.

ПЛАМФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОГО
ИОНА В ВИДЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

(Резюме)

Приводится аналитический метод определения кальция на пламени в виде сульфата. Данный метод основан на том, что кальций испускает излучения и в виде сульфата кальция. Эти излучения пропорциональны с концентрацией кальция.

Метод годен для определения концентрации более 5 мг Ca%. Таким образом возможно прямое определение кальция в присутствии сернокислого иона с той предосторожностью, чтобы сернокислый ион был в избытке относительно соотношения 1:1 для $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$. Полученные результаты дают относительные погрешности не больше чем $\pm 5\%$.

OXYGEN/AIR ELECTRODES (I)

The electroreduction of oxygen on porous
carbon-silver-copper electrodes

LIVIU ONICIU, ATTILA SOÓ, EUGENIA SCHMIDT and ELEONORA SUCIU

1. Introduction. Carbon was used for the reduction of oxygen in alkaline solutions, [1-8] with low performances. Various non-electrochemical activation methods [6,7] improve the carbon electrode characteristics; however, these characteristics diminish rapidly if the solutions have a pH < 14. The development of carbon electrodes was stimulated by their application in fuel cells; it has been shown that the electrocatalytical activity increases when the carbon is impregnated with transition metals and their alloys, or in the presence of phthalocyanine [9-11]. The application of carbon electrodes to fuel cells and their improvement has been made by Kordesch [9, 12-20].

The object of the present report was to investigate the reduction of oxygen on porous electrodes prepared from carbon, silver and copper powder. The effect of the composition, of the feeding pressure of oxygen and of the previous activation of the electrode on the electroreduction characteristics of oxygen were studied.

2. Experimental. The composition and the principal characteristics of the electrodes taken in study are listed in the table 1. The electrodes had a pill form and were obtained by compression with 4580 kgf/cm² at 20°C. After preparation, the electrodes were activated and sinterized in hydrogen or ammonia atmosphere during 2-5 hours, at temperatures varying from 650°C to 750°C.

The polarisation curves were determined with a potentiostatic assemblage (fig. 1) using two kinds of cells, conceived and realized in our laboratory. The cell I (fig. 2) served for the measurements at

Principal characteristics of the electrodes

Table 1

N° of electrode	1	2	3	4	5	6
Composition %	C* _{graph} 100	Ag 15 Cu 15 C** _{act} 70	Ag 15 Cu 25 C _{act} 60	Ag 15 Cu 35 C _{act} 50	Ag 15 Cu 45 C _{act} 40	Ag 15 Cu 15 C _{act} 60 Pd 10
Surface (cm ²)	0,7085	0,7085	0,7085	0,7085	0,7085	0,7085
Weight (g)	0,261	0,398	0,5240	0,557	0,524	0,393
Thickness (cm)	0,250	0,240	0,280	0,270	0,220	0,230
Porosity (%)	35,8	42,3	45,9	46,5	44,0	52,8

* Graphite

** animal active carbon

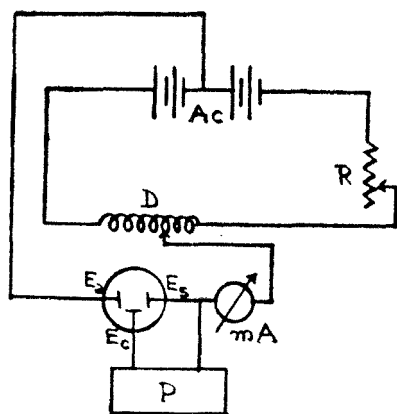


Fig. 1. Potentiostatic assemblage. E_s - studied electrode; E_c - saturated calomel electrode; E_a - auxiliary electrode (platinum).

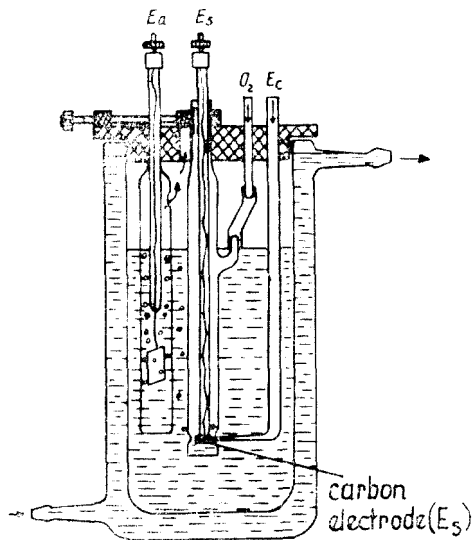


Fig. 2. Arrangement of the electrodes; cell I.

low oxygen pressure, while the cell II (fig. 3) for those in which oxygen was fed with higher pressures; we used a 6 M KOH aqueous solution as electrolyte. The saturated calomel electrode was the reference electrode, but the potential values were expressed in the normal hydrogen electrode scale. During the determinations a constant stirring regime and temperature was observed.

3. Results and discussion. In fig. 4 are plotted the polarisation curves obtained at the electroreduction of oxygen on graphitic carbon electrodes (Nr. 1, tab. 1) non activated (curve 4 a), activated in ammonia atmosphere (curve 4 b) and in hy-

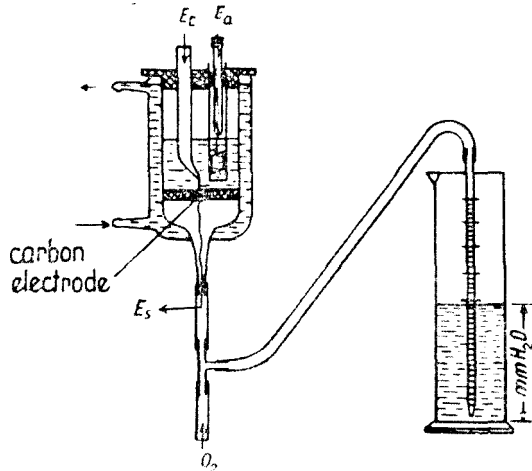


Fig. 3. Arrangement of the electrodes; cell II.

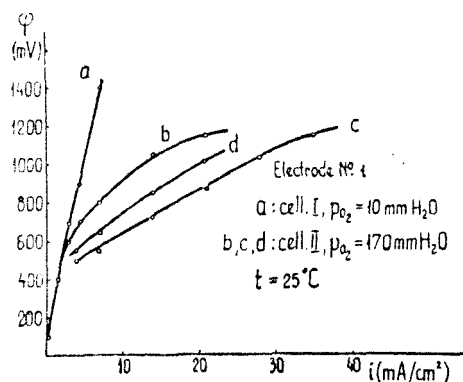


Fig. 4. Polarization curves at oxygen reduction on graphite electrode (N° 1), non activated (a), activated (b, c, d) and pretreated with $ZnCl_2$ (d). Measurement with cell I (a) and cell II (b, c, d).

drogen (curve 4 c). The performances are increased, but not essentially, with activation; a negative effect has the pretreatment of electrodes with $ZnCl_2$ before activation in ammonia (curve 4 d).

In fig. 5 there are plotted the polarization curves obtained at the reduction of oxygen on porous electrodes, made of the following ternary mixture: animal active carbon, silver and copper powders (tab. 1, Nr. 2–5). These electrodes show better performances than those obtained with graphite electrode (fig. 4, a–d); their loading capacity increases with the copper content, as it can also be seen from the tab. 2.

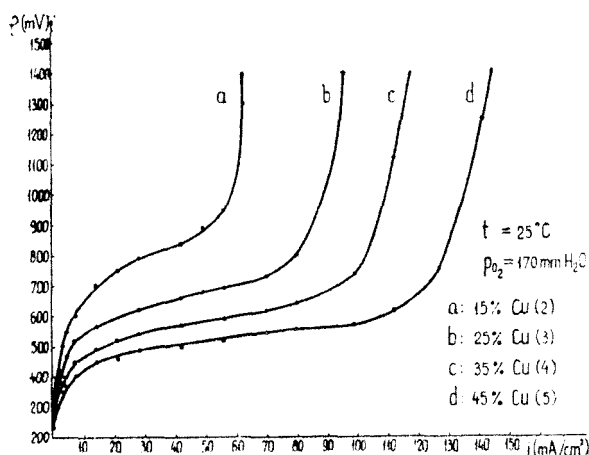


Fig. 5. Polarization curves with C–Ag–Cu porous electrodes; a) 15% Cu, b) 25% Cu, c) 35% Cu, d) 45% Cu. The Ag content is constant (15%).

The presence of palladium powder improve the performances of the electrode. Fig. 6 illustrates this fact for two electrodes (Nr. 6, tab. 1) having the same contents of copper and silver; (see table 2 which gives the loading capacity for these electrodes). From this point of view, the 10% Pd containing electrode is equivalent with the electrode Nr. 2 (tab. 2), which has 15% Cu.

Table 2

Effect of the copper content on the loading capacity of the electrodes

N° of electrode	1	2	3	4	5	6
Cu content (%)	—	15	25	35	45	15 + 10%Pd
i (mA/cm ²)	13	15	60	92	122	60
E (mV)	700	700	700	700	700	700

The apparent activation energy has been calculated for the reduction reaction of oxygen on the electrode Nr. 5 (tab 3). For this purpose, we determined the current-voltage curves at 3 various temperatures (25, 35, 45° C) and at 2 oxygen pressures (10 and 170 mm H_2O) (fig. 7). The values are below 10 kcal/mol, and decrease with polarization and oxygen pressure.

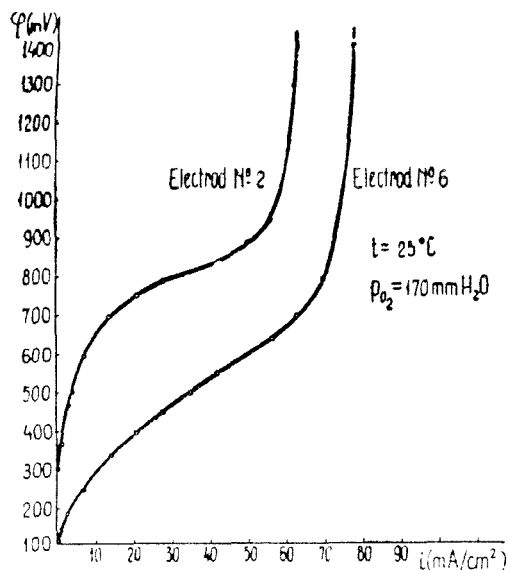


Fig. 6. Effect of the palladium addition (electrode Nr. 6) to electrode Nr. 2, on the reduction of oxygen. Electrode Nr. 2: 15% Cu, 15% Ag, 70% C; electrode Nr. 6: 15% Cu, 15% Ag, 10% Pd, 60% C_{act}.

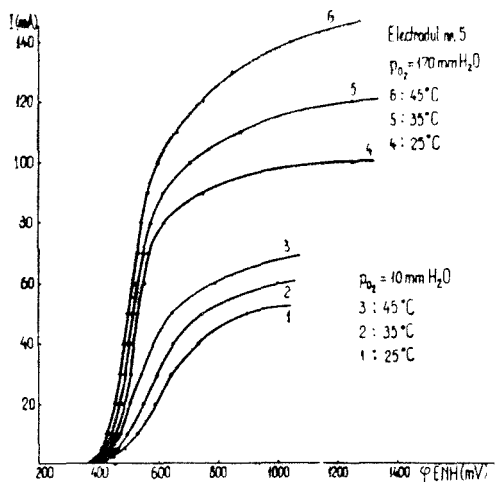


Fig. 7. Effect of the temperature and of the feeding pressure of oxygen on the reduction of oxygen.

In fig. 8 are plotted the Tafel curves for the reduction of oxygen on electrode Nr. 5, which show the best performances from all the series of C—Ag—Cu electrodes; two different oxygen pressures have been chosen: 170 mm H₂O (curve I) and 10 mm H₂O (curve II). The cathodic Tafel slopes b_c change from 0,105 (curve I) to 0,19 (curve II), with a corresponding change of the 2 values, from 1,29 to 0,7 respectively; these values are not far from those found by Yeager and Kozawa [21], and suggest a one electron transfer step as rate determining. The apparent

Table 3

Apparent activation energy of the electroreduction of oxygen on the electrode No = 5 (s. table 1), at two oxygen pressure

Polarisation (mV)	$p_{O_2} = 10 \text{ mm}$ $\Delta H_{\neq, ap}^{\neq}$ (kcal/mol)	$p_{O_2} = 170 \text{ mm}$ $\Delta H_{\neq, ap}^{\neq}$ (kcal/mol)
450	9,15	6,72
500	9,13	6,25
550	7,83	4,34
600	7,16	4,20
650	5,42	4,12
700	4,01	3,10
750	3,10	2,40

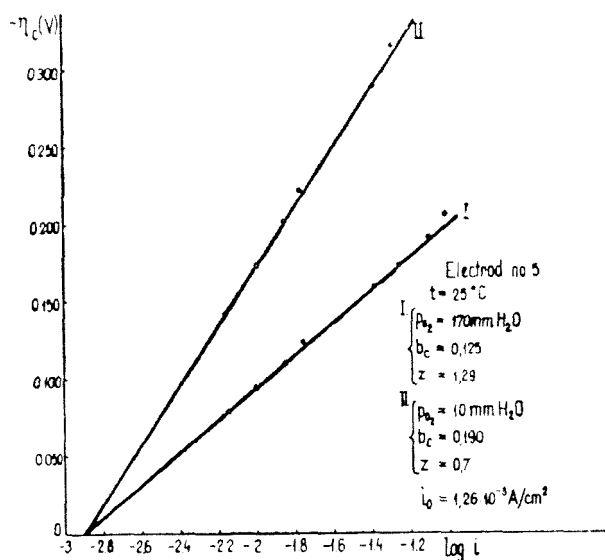


Fig. 8. Tafel plots. Electrode Nr 5, at two feeding pressures of oxygen.

exchange current density i_0 corresponds to the data in fig. 8 is $i_0 = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

4. Conclusions. It has been found that the presence of copper powder favors the electroreduction of oxygen on porous carbon-silver electrodes.

The performances of the C—Ag—Cu porous electrodes are increased with the copper powder content. Higher oxygen feeding pressure reduces the apparent activation energy of the electroreduction of oxygen. For this reaction the Tafel plot suggests a one-electron transfer step, as rate determining, on the electrode having a composition of 40 % C, 15 % Ag and 45 % Cu.

(Received November 28, 1970)

BIBLIOGRAPHY

1. W. G. Berl, *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 253 (1943).
2. M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager and F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56, (1950).
3. W. Vielstich, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **15**, 409 (1958).
4. K. Kordesch and A. Marko, *Öster. Chem. Ztg.*, **53**, 125 (1951).
5. J. Jacq and O. Bloch, *Electrochim. Acta*, **9**, 551 (1964).
6. K. Schwabe, R. Köpsel, K. Wiesener and E. Winkler, *Electrochim. Acta*, **9**, 413 (1964).
7. W. Vielstich, *Brennstoff elemente*, Verlag Chemie, Weinheim, 1965, sect. III—6 and III—7.
8. J. Mrha, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 708 (1967).
9. K. V. Kordesch, *Handbook of Fuel Cell Technology*, ed. by C. Berger, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1968, p. 359.
10. M. Marinescu and St. Dobos, *Comptes Rendus des Troisième Journées d'étude des piles a combustible*, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 66.
11. H. Jahnke and M. Schönborn, *Comptes Rendus des Troisième Journées d'étude des piles a combustible*, Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 60.
12. K. V. Kordesch, Belg. Pat. 647. 514, 1964; *Chem. Abstr.*, **63**, 12377d. (1965).
13. K. V. Kordesch, S. H. S. Raub and L. J. Uline, U. S. Pat., 3,188,242, 1964; (*Chem. Abstr.*, **63**, 7906d (1965)).
14. L. M. Litz and K. V. Kordesch, *Adv. Chem. Ser.* **47**, 166 (1965).
15. K. V. Kordesch, Belg. Pat. 646. 168, 1964 (*CA* **64**, p. 1654 c (1966)).
16. K. V. Kordesch, *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, **19**, 17 (1965).
17. K. V. Kordesch, *Hydrocarbon Fuel Cell Technology Symp.* Amer. Chem. Soc., Atlantic City, 1965, p. 17.
18. K. V. Kordesch, U. S. Pat. 3,364,074, 1966; *Chem. Abstr.*, **68**, 83761b, (1968).
19. K. V. Kordesch, *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, **21**, 14 (1967).
20. K. V. Kordesch and G. E. Evans, *Rev. Energy Primaire*, **2**, 29 (1966).
21. E. Yeager and A. Kozawa, *AGAR Dograf*, Nr. 81, 769 (1967).

ELECTROZI DE OXIGEN/AER (I)

Electroreducerea oxigenului pe electrozi poroși de cărbune-argint-cupru

(R e z u m a t)

În lucrare s-a urmărit electroreducerea oxigenului pe electrozi poroși de cărbune cu adaos de cupru și argint în diverse proporții.

Din curbele de polarizare rezultă o îmbunătățire a capacității de încărcare a electrozilor de cărbune cu creșterea conținutului de cupru dacă cantitatea de argint se menține constantă.

La suprapresiuni ridicate de oxigen, entalpiile de activare aparente calculate scad, deci favorizează electroreducerea oxigenului.

ЭЛЕКТРОДЫ КИСЛОРОД/ВОЗДУХ (I)

Электровосстановление кислорода на пористых электродах из угля-серебра-меди

(Р е з ю м е)

Авторы исследовали электровосстановление кислорода на пористых угольных электродах с прибавкой меди и серебра в различных пропорциях.

Поляризационные кривые указывают на улучшение способности зарядки угольных электродов с повышением содержания меди, если количество серебра остаётся постоянным.

При повышенных сверхдавлениях кислорода вычисленные кажущиеся энтальпии активации спадают, следовательно, способствуют электровосстановлению кислорода.

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE ACID MANDELIC — ALUMINIU (III)*

EMIL CHIFU, IOSIF ALBU și MARIA LUIZA HUSZAR

Tensiunea superficială a unui sistem policomponent poate prezenta valori extreme — de obicei minime — în funcție de compoziție. Problema prezintă aspecte multiple [1]. O cauză a valorilor extreme poate fi formarea compușilor de aditie [2]; apariția complexilor sau a asociaților moleculare între componentii sistemului a fost urmărită experimental pe această cale [3].

În lucrare se prezintă date privind tensiunea superficială a soluțiilor apoase de acid mandelic — aluminiu (III). Unii autori [4] au arătat — prin măsurători conductometrice și potențiometrice — că în acest sistem iau naștere complecși în rapoartele molare acid mandelic/aluminiu (III) : 3/1, 2/1 și 1/1. În același sens pledează cercetări efectuate în mediu anhidru [5]. Au fost determinate și constantele de formare a celor trei complecși prin metoda potențiometrică Bjerrum [6]. Totuși, alți autori [7] nu regăsesc decât complexul alumino-mandelic în raportul molar 1/1. Ni s-a părut de aceea oportun studiul tensiunii superficiale a sistemului în cauză.

Partea experimentală. Reactivii utilizați au fost de puritate corespunzătoare (p.a.): acid mandelic optic inactiv Merck-Darmstadt, azotat de aluminiu Serva-Heidelberg, clorură de aluminiu Reactivul-București.

Tensiunea superficială a soluțiilor s-a măsurat cu metoda presiunii maxime în bula de gaz — în atmosferă de azot — cu eroarea 0,07 dine/cm, la temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

În prealabil s-au determinat experimental izotermele tensiune superficială — concentrație $\sigma = \sigma(c)$ la sistemele binare apă — acid mandelic și apă — azotat de aluminiu (sau clorură de aluminiu). Faptul era necesar pentru a putea decide dacă eventualele valori extreme ale tensiunii superficiale în sistemul ternar apă — acid mandelic — aluminiu (III) se datoresc formării complexilor alumino-mandelici. Dacă aceste valori preexistă în chiar sistemele binare, regăsirea lor la sistemul ternar nu poate fi concludentă din punctul de vedere al interacțiunii componentelor.

Izoterma $\sigma = \sigma(c)$ pentru soluțiile apoase de acid mandelic are un aspect normal, propriu unei substanțe tensioactive în apă; izoterma soluțiilor de azotat sau

* O parte din rezultate au fost comunicate la a II-a Conferință Republicană de Chimie fizică generală și aplicată, București, 1—4 septembrie 1970.

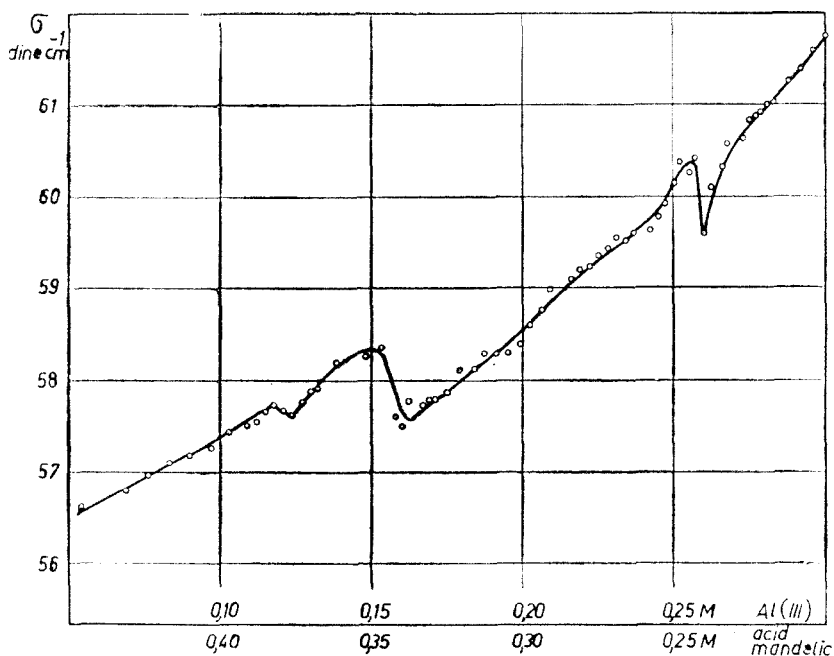


Fig. 1. Izoterma tensiune superficială - concentrație a sistemului apă - acid mandelic - azotat de aluminiu (amestecuri izomolare alumino-mandelice 0,5 M).

clorură de aluminiu nu manifestă de asemenea anomalii în domeniul de concentrații în care s-a realizat sistemul ternar.

Măsurarea tensiunii superficiale la sistemul ternar s-a efectuat atât pe soluții în care concentrația substanței tensioactive s-a păstrat constantă, variind-o numai pe cea a electrolitului, cât și în amestecuri de concentrație variabilă în acid mandelic și aluminiu (III), inclusiv pe serii izomolare.

În fig. 1 se prezintă un exemplu de izotermă $\sigma = \sigma(c)$ a sistemului ternar apă - acid mandelic - azotat de aluminiu, amestecuri alumino-mandelice izomolare, concentrația globală în azotat de aluminiu și acid mandelic fiind 0,5 M. Izoterma din fig. 1 este transpusă în coordonate tensiune superficială σ - raport molar RM (acid mandelic/azotat de aluminiu) pe fig. 2.

Discuția rezultatelor. Fig. 1 relevă existența a trei minime la concentrațiile azotatului de aluminiu 0,124, 0,163 și 0,260 M, și corespunzător ale acidului mandelic 0,376, 0,337 și 0,240 M. Cele trei minime corespund la rapoartele molare acid mandelic/aluminiu (III) : 3,03, 2,07 și 0,92, după cum reiese pregnant și de pe curba $\sigma = \sigma(RM)$ din fig. 2.

Se menționează că rezultate similare se obțin și în cazul în care azotatul de aluminiu este înlocuit cu clorură de aluminiu.

Operind în diverse domenii de concentrație în acid mandelic și aluminiu (III) se regăsesc minimele la aceleași rapoarte molare. Astfel, în fig. 3 izoterma 1 este trasată în intervalul de concentrație 0,117-0,154 M acid mandelic și 0,206-0,115 M azotat de aluminiu, pe când izoterma 2 corespunde unor amestecuri izomolare

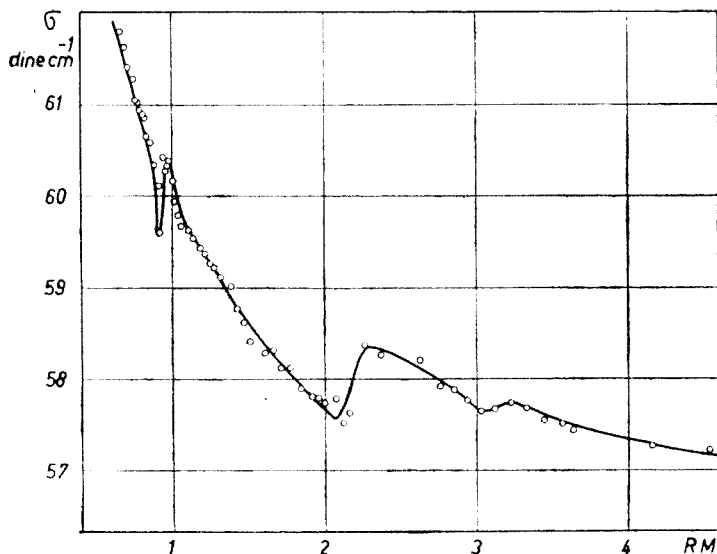


Fig. 2. Izoterma tensiune superficială — raport molar acid mandelic/azotat de aluminiu.

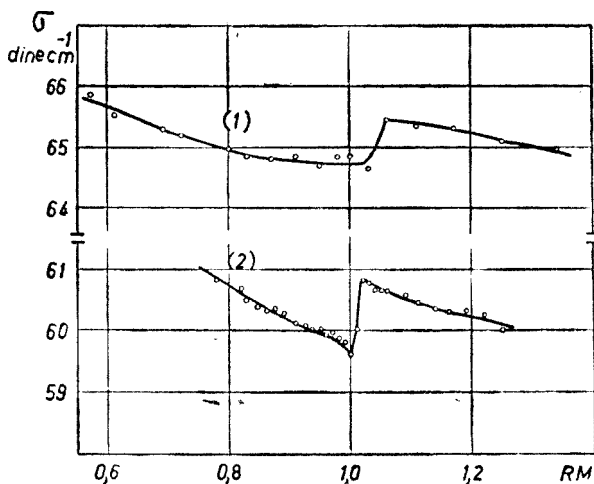


Fig. 3. Exemple de izoterme tensiune superficială — raport molar acid mandelic/azotat de aluminiu, în jurul raportului molar 1/1, pentru domenii diferite de concentrație.

0,220—0,278 M acid mandelic și 0,280—0,222 M azotat de aluminiu. Situația este edificatoare pentru reproductibilitatea minimelor la rapoarte molare bine definite — și anume 1,03 pe izoterma 1, respectiv 1,00 (izoterma 2), deși s-a operat în domenii diferite de valori ale tensiunii superficiale, respectiv ale concentrației componentilor.

Cele trei minime în izotermele tensiunii superficiale ale sistemului ternar la rapoartele molare acid mandelic/azotat de aluminiu 3/1, 2/1 și 1/1 ar pleda pentru existența a trei complecși alumino-mandelici.

(Intrat în redacție la 2 decembrie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Defay și I. Prigogine, *Surface Tension and Adsorption*, London, Longmans, 1966, p. 96—132.
2. R. Defay și I. Prigogine, *op.cit.*, p. 130.
3. H. J. Kazi și C. M. Desai, *Current. Sci.*, **22**, 15 (1953); E. Ferroni, G. Gabrielli și M. Ciarfuglia, *Ricerca sci.*, **25**, 539 (1955); E. Ferroni și G. Gabrielli, *Ann. Chim. (Ital.)*, **45**, 715 (1955); *J. Phys. Chem.*, **60**, 1258 (1956); E. Ferroni, G. Gabrielli și E. Barbolani di Montauto, *Ann. Chim. (Ital.)*, **46**, 459 (1956); H. A. Heintz și D. N. Hume, *J. Phys. Chem.*, **61**, 462 (1957); G. Gabrielli, M. Marzocchi și S. Bartolini, *Ann. Chim. (Ital.)*, **51**, 71 (1961); E. Chifu și G. Gabrielli, *Gazz. chim. Ital.*, **98**, 1213 (1968); G. Gabrielli și M. Puggelli, *J. Colloid and Interface Sci.*, **33**, 484 (1970).
4. S. N. Srivastava și Manohar, *J. Indian Chem. Soc.*, **37**, 299 (1960).
5. A. K. Rai, R. K. Mehrotra, și R. C. Mehrotra, *J. prakt. Chem.*, **20**, 105 (1963).
6. L. Oniciu și E. Schmidt, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **13** (2), 85 (1968).
7. T. Goina și I. Ristea, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **10**, (1), 69 (1965).

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ-
АЛЮМИНИЯ (III)

(Резюме)

Приводятся данные о поверхностном натяжении водных растворов миндальной кислоты-алюминия (III). Поверхностное натяжение изученной системы имеет минимумы при молярных соотношениях миндальная кислота/алюминий (III): 3/1, 2/1 и 1/1. Эти факты подтверждали бы присутствие трёх алюминиево-миндальнокислых комплексов.

LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS D'ACIDE MANDELIQUE — ALUMINIUM (III)

(Résumé)

Les données fournies concernent les solutions aqueuses nommées ci-dessus. La tension superficielle du système examiné manifeste des minimums pour les rapports molaires acide mandélique — aluminium (III): 3/1, 2/1 et 1/1. Ces faits plaideraient pour l'existence de trois complexes aluminomandéliques.

THIOCYANATO-CHROM(III)-KOMPLEXE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE (VII)

Gravimetrische und kolorimetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Tetrathio-
cyanato-diamin-chromiaten

DIDINA OPRESCU, ION GĂNESCU und CSABA VÁRHELYI

Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers eignen sich ausser der wohlbekannten Abscheidungsformen: metallisches Quecksilber, Quecksilber (I) chlorid und Quecksilbersulfid, auch einige Derivate der Oxy Säuren, wie $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ [1], $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$ [2], $\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$ [3] und auch Quecksilber (I) oxalat: $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Von den zahlreichen schwerlöslichen Quecksilberkomplexen, wurden die Derivate der folgenden Komplexbildnern zur analytischen Zwecke verwendet: Quecksilberthionialid: $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2$ [5], Quecksilber (I) cupferronat: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}(\text{NO})\text{OHg}$ [6], Quecksilber (II) anthranilat: $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$ [7] und die Verbindungen mit Isonitroso-3-methyl-pyrazolon [8], mit Benzimidazol [9], mit Antipyrinderivaten [10], mit 1-Amidino-2-thiocarbamid [11], mit-2Mercapto-benzoxazol [12], mit N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin [13], und mit Dithio-phosphorsäure-Derivaten [14]. Ausserdem wurden auch einige klassische Komplexsalze, wie $[\text{Hg}(\text{Pyridin})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ [15], Abkömmlinge der $\text{H}_2[\text{HgJ}_4]$ -Säure: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{HgJ}_4]$ [16], $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{HgJ}_4]$ [17], 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridine. $[\text{HgJ}_4]$ [18], als auch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [19] für analytische Zwecke vorgeschlagen.

Einige Thiocyanato-metallkomplexe, wie $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, und $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ sind für die Bestimmung des obenerwähnten Metalls sehr geeignet. Das Quecksilber wurde auch in Form von $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [20], $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ [21], [22], [23], bzw. $\text{Hg}(\text{Thiokarbamid})_2 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ [24] bestimmt.

Várhelyi und Gănescu [25-27] haben einige Reineckesalz-analoga durch Wechselwirkung von entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und aromatischen, bzw. heterocyclischen Aminen in flüssigem Zustand dargestellt und charakterisiert. Es wurde beobachtet, dass diese Verbindungen vom Typus Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ fällen die Quecksilber(I) und (II)-ionen quantitativ aus wässrigen, oder verdünnten alkoholischen Lösungen aus. Wenn die Quecksilbersalze aus verdünnten, salpetersauren Lösungen ausgefällt werden, haben die Verbindungen die folgende Zusammensetzung: $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Äthyl-anilin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]_2$, bzw. $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2]_2$. In Anwesenheit von Halogenionen entstehen aber gemischte Komplexe: $\text{HgX} \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ wegen dem Vorhandensein eines kompliziertes Gleichgewichtes in solcher Lösungen:

* (VI) Mitt. I. Gănescu, Cs. Várhelyi und A. Popescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 15, (1), 145 (1970).

$\text{HgX}^+ \rightleftharpoons \text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{HgX}_3^- \rightleftharpoons \text{HgX}_4^{2-}$. Wegen dieser Umstände ist es nötig die quantitative Abscheidung des Quecksilbers aus Salpetersäure oder Überchlorsäure enthaltenden Lösungen auszuführen.

Die Löslichkeit der Amin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ Verbindungen im Wasser oder in Äthanol-Wasser Mischungen ist von dem Aminkomponente beeinflusst. Die Pyridin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$, Picolin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Picolin})_2]$, Dipyridyl- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Dipyridyl})]$ und o-Phenanthrolin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-Phenanthrolin})]$ -Verbindungen sind unlöslich, bzw. sehr schwer löslich in diesen Lösungsmitteln. Für analytische Zwecke kommen nur einige Anilin-derivate (Anilin, p-Toluidin, p-Äthylanilin, p-Anisidin, p-Phenetidin) und der Benzylaminsalz im Betracht.

Es wurden in dieser Arbeit neue gravimetrische und kolorimetrische Methoden für die Bestimmung des Quecksilbers aus sauren, salpetersäurehaltigen Lösungen als $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Äthyl-anilin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]_2$, $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]_2$ und $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2]_2$ ausgearbeitet. Bei den gravimetrischen Messungen wurden die Thiocyanato-quecksilbersalze im Trockenschrank bei 105–110° getrocknet.

Die kolorimetrische Bestimmungen wurden in Dimethylformamid-Lösung ausgeführt.

Diese Methoden geben gute Ergebnisse auch in Anwesenheit von Alkali-, Erdalkali-, bzw. neben zweiwertigen Übergangsmetallen, wie Zn, Co, Ni und Cd. Einige einwertige Metalle, wie Silber, Thallium und Kupfer stören die Bestimmung.

Experimenteller Teil

Darstellung der Reagenzien. Für die analytische Bestimmungen verwendete Reagenzien: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2]\text{H}_2\text{O}$, p-Anisidin, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]$, p-Phenetidin, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]$ und p-Äthyl-anilin- $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Äthyl-anilin})_2]$ wurden nach in unseren früheren Arbeiten beschriebenen Methoden [25–27] dargestellt. Für analytische Zwecke wurden die 3% ige Lösungen der Reagenzien in einem Äthanol-Wasser Gemisch (1 : 1) verwendet.

Halbbarkeit der Lösungen. Diese Reineckesalz-analoge Verbindungen hydratisieren sich langsam bei Zimmertemperatur in wässrigen Lösungen. Nach unseren Beobachtungen sind die Lösungen der Anilin-derivaten bis 18–24 Stunden verwendbar. Die Lösung des Benzylamin-analogen zeigt noch nach 2–3 Tagen Stehenlassen keine wesentliche Veränderung.

Eigenschaften der $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$ -- Verbindungen. Aus sauren, wässrigen Lösungen fallen sich die oben erwähnten Substanzen quantitativ als blassrote, mikrokristalline Pulver. Diese neue Verbindungen sind unlöslich im Wasser und lösen sich leicht in Aceton, Acetylaceton, Dimethylformamid und Methyl-äthylketon. Ihre Löslichkeit in Methanol und Äthanol ist sehr gering. Die thermogravimetrische Analyse der Quecksilbersalze zeigt, dass sie bis 180–200° beständig sind. Die Pyrolyse der Salze verläuft ohne Bildung von wohldefinierten Abbauzwischenprodukten. Das Endprodukt der Pyrolyse um 700° C ist das grüne Cr_2O_3 .

a) Gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers als $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$

Die Probelösung die in 50 ml Volumen 4–60 mg Quecksilber enthält, wird mit HNO_3 angesäuert. Die Konzentration der Salpetersäure soll 0,5 n nicht übersteigen. Man versetzt die Probe mit überschüssiger Reagenzlösung. Man rührt kräftig um. Der blassrote Niederschlag setzt sich in einigen Minuten ab. Nach dem Abfiltrieren auf einem Goochtiiegel G_4 wird zuerst mit einer Äthanol-Wasser Mischung (1 : 3), dann mit Äther ausgewaschen und schliesslich im Trockenschrank bei 110° eine Stunde lang getrocknet.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

b) Kolorimetrische Bestimmung des Quecksilbers als $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2$

2–20,0 mg Hg in 50 ml, mit Salpetersäure angesäuert Lösung werden mit überschüssiger Reagenzlösung behandelt (bis zur bleibender Rotfärbung der Lösung), die ausgedehnte kristalline Masse abgessaugt, ausgewaschen und dann in Dimethylformamid gelöst. Die rotviolette Lösung wird in einer Messkolbe von 25 ml mit dem Lösungsmittel aufgefüllt. Die Extinktion der Lösung wird mit einem „Specol“ Kolorimeter (Carl Zeiss Jena) unter Verwendung von einem grünen Filter gemessen. Die Eichkurven für die kolorimetrischen Messungen werden in denselben Experimentierbedingungen mit reinen $[\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]_2]$ -Salzen aufgenommen.

Tabelle 1

Gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers als $Hg[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ (A) bzw. als $Hg[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]_2$ (B)

Hg mg eingew.	Bestimmungsform							
	A				B			
	A mg gef.	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg (%)	B mg gef.	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg (%)
6,3	36,1	6,34	+0,04	+0,63	37,5	6,28	-0,02	-0,31
6,3	36,0	6,32	-0,02	-0,32	37,6	6,30	0,00	+0,00
8,8	50,0	8,78	-0,02	-0,22	---	---	---	---
8,8	50,1	8,85	+0,05	+0,54	---	---	---	---
12,6	---	---	---	---	---	---	---	---
12,6	72,1	12,66	+0,06	+0,47	75,9	12,71	+0,11	+0,87
18,9	108,0	18,97	+0,07	+0,36	112,9	18,91	-0,01	-0,05
18,9	107,9	18,95	+0,05	+0,26	---	---	---	---
25,2	143,0	25,12	-0,08	-0,31	150,8	25,16	+0,06	+0,23
25,2	143,1	25,14	+0,06	+0,24	---	---	---	---
31,5	---	---	---	---	188,8	31,62	+0,12	+0,38
37,8	---	---	---	---	225,5	37,77	+0,03	+0,07
50,4	---	---	---	---	301,0	50,41	+0,01	+0,02

Gravim. Faktor: 0,1757

Gravim. Faktor: 0,1675

$L_m = 18,895$

$L_m = 18,893$

$S_m = 0,02232$

$S_m = 0,01563$

$18,85036 < Q < 18,9398$

$18,8617 < Q < 19,9242$

Tabelle 2

Gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers als $Hg[Cr(NCS)_4(p-Anisidin)_2]_2$ (C) $Hg[Cr(NCS)_4(p-Phenetidin)_2]_2$ (D), bzw. als $Hg[Cr(NCS)_4(p-\text{Äthyl-anilin})_2]_2$ (E)

Hg mg eingew.	C mg gef.	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg %	D mg gef.	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg %	E mg gef.	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg %
4,06	25,4	4,04	-0,02	-0,49	26,5	4,03	-0,03	-0,73	25,3	4,03	-0,03	-0,73
8,12	50,9	8,09	-0,03	-0,36	53,1	8,08	-0,04	-0,49	51,0	8,13	0,01	+0,12
12,18	75,5	12,16	-0,02	-0,16	80,1	12,19	+0,01	+0,08	77,0	12,27	+0,09	+0,75
20,30	127,8	20,32	+0,02	+0,09	133,1	20,26	-0,04	-0,19	127,7	20,31	+0,01	+0,04
24,36	153,5	24,40	+0,04	+0,16	160,2	24,38	+0,02	+0,08	153,0	24,40	+0,04	+0,16
32,48	204,6	32,53	+0,05	+0,15	213,6	32,51	+0,03	+0,09	203,8	32,50	+0,02	+0,06
40,60	255,8	40,67	+0,07	+0,17	267,2	40,67	+0,07	+0,17	254,9	40,65	+0,05	+0,12
48,72	307,0	48,81	+0,09	+0,18	320,6	48,80	+0,08	+0,16	305,9	48,78	+0,06	+0,12
60,9	383,5	60,97	+0,07	+0,11	400,7	60,99	+0,09	+0,14	382,2	60,95	+0,05	+0,08

Gravim. Faktor: 0,159

Gravim. Faktor.: 0,1522

Gravim. Faktor.: 0,1594

$L_m = 20,326$ (aus 6. Best. von je 20,30 mg Hg)

$L_m = 20,308$ (aus 6 Best. von je 20,30 mg Hg)

$L_m = 20,306$ (aus 6 Best. von je 20,30 mg Hg)

$S_m = 0,00667$

$S_m = 0,01492$

$S_m = 0,01838$

$20,3126 < Q < 20,33934$

$20,2781 < Q < 20,3378$

$20,2692 < Q < 20,3427$

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Kolorimetrische Bestimmung des Quecksilbers als $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ (A), $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2]_2$ (B), bzw. $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Athyl-anilin})_2]_2$ (C)

Hg mg eingew	Bestimmungsform								
	A			B			C		
	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg (%)	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg (%)	Hg mg gef.	ΔHg mg	ΔHg (%)
2,03	2,02	-0,01	-0,49	2,04	+0,01	+0,49	2,042	+0,012	+0,59
4,06	4,09	+0,03	+0,73	4,05	-0,01	-0,24	4,037	-0,023	-0,56
6,09	6,09	0,00	0,00	6,12	+0,03	+0,49	6,080	-0,010	-0,160
8,12	8,08	-0,04	-0,49	8,10	-0,02	-0,24	8,17	+0,050	+0,06
10,15	10,18	+0,03	+0,29	10,08	-0,07	-0,68	10,165	+0,015	+0,14
14,21	14,17	-0,05	-0,35	14,13	-0,08	-0,56	14,250	+0,040	+0,28
18,27	18,21	-0,06	-0,32	18,18	-0,09	-0,49	18,335	+0,065	+0,35
20,30	20,26	-0,04	-0,19	20,16	-0,14	-0,68			
	$I_m = 10,155$			$I_m = 10,193$			$I_m = 10,153$		
	$S_m = 0,0204$			$S_m = 0,0282$			$S_m = 0,0161$		
	$10,114 < Q < 10,196$			$10,136 < Q < 10,249$			$10,123 < Q < 10,187$		

Für die Bestimmung der Genauigkeit der obenerwähnten gravimetrischen und kolorimetrischen Methoden wurden je 6 Analysen mit gleichen Quecksilbermengen durchgeführt. (Tabelle 1-3).

Die Standardabweichung des Mittelwertes (S_m) gibt die kleinste Werte im Falle der gravimetrischen Messungen. Die Natur des verwendeten Thiocyanato-chrom (III)-Komplexes übt einen unerheblichen Einfluss auf die Genauigkeit der Messergebnisse.

(Eingegangen am 7. Oktober 1970)

L I T E R A T U R

1. G. Spacu und P. Spacu, Z. analyt. Chem., **96**, 30 (1934).
2. H. Willard und J. Thompson, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., **3**, 398 (1931).
3. C. J. Pretzfeld, J. Amer. Chem. Soc., **25**, 198 (1903).
4. C. A. Peters, Z., anorg. Chem., **24**, 408 (1900).
5. R. Berg und W. Roebeling, Z. angew. Chem., **48**, 597 (1935).
6. H. Funk und F. Römer, Z. analyt. Chem., **101**, 85 (1935).
7. A. Pinkus und M. Katzenstein, Bull. Soc. chim. belges, **39**, 179 (1930).
8. V. Hovorka und V. Sykora, Coll. Czech. Chem. Comm., **11**, 124 (1939).
9. B. C. Bera und M. M. Chakrabartty, Z. analyt. Chem., **231**, 436 (1967).
10. A. I. Busev und L. S. Khintibidze, Z. analit., Khim., **22**, 694 (1967).
11. R. A. Nadkarni und B. C. Halidar, Acad. R. S. R., Vol. „Omăgiu Raluca Ripan“, 375 (1966).
12. B. C. Bera und M. M. Chakrabartty, J. Appl. Chem., **29**, 75 (1966).
13. B. Das und S. C. Shome, Analyt. Chim. Acta, **35**, 245 (1968).
14. R. Ripan, I. Eger und C. Mirel, Studii și Cercetări Chim. Fil Cluj, **14**, 49 (1963).
15. G. Spacu und J. Dick, Z. analyt. Chem., **76**, 273 (1929).
16. G. Spacu und G. Suci, Z. analyt. Chem., **77**, 334 (1929).
17. G. Spacu und P. Spacu, Z. analyt. Chem., **39**, 187 (1932).
18. J. Flora, Bul. Științ. Tehn. Inst. Politeh. Timișoara, **10**, 51 (1965).
19. J. Yoshimura, Y. Takashima, Y. Murakami und T. Kusaba, Bull. Chem. Soc. Japan., **35**, 1435 (1962).

20. G. S. Jamieson, Ind. Eng. Chem., **11**, 296 (1919).
21. C. Mahr, Z. analyt. Chem., **104**, 241 (1936).
22. J. L. Bagbanly, A. I. Alekperov und K. N. Nadzatoва, Azerb. Khim. Zhur., **1963**, 51.
23. A. Doadio und C. Molina, Inform. Quim. Anal., **18**, 148 (1964).
24. C. Liteanu und G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, (1), 41 (1962).
25. Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Monatsh., **98**, 472 (1967).
26. I. Gănescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, 103 (1967).
27. Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Opreşcu, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem, **14** (2), 41 (1968).

COMPLECŞI TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (VII)

Dozarea gravimetrică și colorimetrică a mercurului cu tetratiocianato-diamin cromiafi

(Rezumat)

S-au elaborat metode noi gravimetrice și colorimetrice pentru determinarea mercurului sub formă de $Hg[Cr(NCS)_4(Amin)_2]_2$ (Amin = anilină, p-etil-anilină, p-anisidină, p-fenetidină și benzilamină). Aceste metode dau rezultate bune și în prezența metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, precum și în prezența unor metale de tranziție bivalente, ca Zn, Cd, Co, Ni. Argintul, talliul și cuprul monovalent jenează determinarea.

ТИОЦИАНАТОХРОМОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (VII)

Гравиметрическое и колориметрическое определение ртути тетраиоцианато-диамин-хромиятами

(Резюме)

Выработаны новые гравиметрические и колориметрические методы определения ртути в виде $Hg[Cr(NCS)_4(Aмин)_2]_2$ (Амин = анилин, п-этил-анилин, п-анизидин, п-фенетидин и бензиламин). Эти методы дают хорошие результаты и в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов, а также в присутствии некоторых двухвалентных переходных металлов, как: Zn, Cd, Co, Ni. Серебро, таллий и одновалентная медь мешают определению.

UTILIZAREA MEMBRANELOR PENTRU INDICAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ (VII)

Electrodul membrană de hîrtie de pergament impregnată cu BaSO_4 ca electrod indicator în titrarea potențiometrică acido-bazică automată

G. LITEANU, M. MIȘCU și I. C. POPESCU

Diferiți autori, în diferite ocazii insistă pe larg asupra aspectelor ridicate de introducerea automatizării în analiza chimică. În primul rînd, este remarcat ca un fapt evident favorabil automatizării posibilitatea utilizării în scopuri analitice a celor mai variate proprietăți ale substanțelor de analizat [1]. Astfel, pentru a determina cît mai rapid și mai sigur compoziția calitativă și cantitativă a unei probe se poate recurge la proprietăți foarte diverse ca: rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie de absorbție sau de emisie, potențial de electrod, etc.

Pe această direcție, se pare că titrarea potențiometrică este una dintre metodele de analiză cele mai lesne de automatizat. Astfel, încă din 1924 este cunoscută prima încercare de automatizare a titrării potențiometrice [2]. De atunci, tot mai numeroase lucrări au fost consacrate punerii la punct a automatizării dozării potențiometrice volumetrice atît din punct de vedere tehnic, cît și din punct de vedere teoretic principal.

Se cunosc două căi distincte de rezolvare tehnică a automatizării titrărilor potențiometrice la curent nul:

1. metoda înregistrativă ;
2. metoda titrării la punct final prestabilit.

1. Prima metodă, transpunînd mecanic operațiile executate de un operator în decursul titrării manuale, folosește semnalul furnizat de electrozi pentru a trasa curba titrării. Apar ca esențiale următoarele deziderate [3]:

- a) viteza de adăugare a titrantului să fie sincronă cu operația de înregistrare ;
- b) regiunea de preechivalență să fie astfel parcursă încît să nu aducă erori.

În general această metodă comportă o precizie redusă. Pe lîngă sursele de erori prezente și în titrarea manuală (neomogenitatea masei soluției de titrat, agitarea, poziția reciprocă a electrozilor) dar accentuate aici prin natura lucrurilor, apar și erori din surse principial diferite. Așa sînt: reversibilitatea limitată a electrodului indicator, imperfecțiunile de cuplare mecanică, deplasările imprevizibile ale originii scării volumelor, etc. De aceea, volumul de inflexiune citit din înregistrarea automată este afectat de erori sistematice, cel mai adesea pozitive.

2. Metoda opririi titrării la punct final prestabilit, indiferent dacă semnalul de comandă a opririi adăugării de titrant este atingerea unui potențial prestabilit sau schimbarea sensului de variație a derivatei potențialului în raport cu volumul,

are ponderea cea mai mare în totalul studiilor consacrate acestui domeniu. Pentru minimalizarea erorilor metodei se recomandă:

- atingerea unui compromis optim între factorii operatori;
- anticiparea punctului de echivalență;
- parcurea treptat întârziată a regiunii de echivalență.

Dezvoltarea producției de electrozi membrană ion selectivi a impulsionat și extins și câmpul aplicațiilor acestor electrozi. Astfel, au fost experimentați diferiți electrozi membrană ion selectivi ca traductori în titrarea potențiometrică automată [4–8].

Încercarea de față se ocupă cu posibilitatea utilizării membranei de hîrtie de pergament impregnată cu BaSO_4 ca traductor în titrarea potențiometrică acido-bazică automată. Baza teoretică a acestei încercări o constituie studiile prealabile [9–11] asupra acestei membrane, în urma cărora s-a stabilit că:

$$E_m = k \cdot \text{pH}_e \quad (\text{la } \text{pH}_i = \text{constant}) \quad (1)$$

unde:

- E_m este potențialul electrodului membrană;
- k este o constantă la o anumită temperatură;
- pH_e este pH-ul soluției externe, adiacentă membranei;
- pH_i este pH-ul soluției interne, adiacentă membranei. Din relația [1] se vede că membrana este aptă să funcționeze ca electrod indicator în titrări acido-bazice.

Partea experimentală

Metoda înregistrativă. Stabilirea potențialului de inflexiune. După alegerea convenabilă a factorilor operatori (forma vasului, poziția relativă a electrozilor, poziția relativă electrod membrană-capilară alimentatoare, agitare, etc.) s-a determinat valoarea potențialului electrodului, care, o dată atinsă, să comande oprirea titrării. Pentru ca eroarea de titrare să fie minimă s-a ales ca potențial final potențialul de inflexiune al curbei de titrare, a H_2SO_4 0,1 N cu NaOH 0,1 N, folosind electrodul confecționat ca în fig. 1.

Înregistrind titrarea potențiometrică acido-bazică cu ajutorul mentajului din fig. 2, s-au efectuat un număr mare de titrări. În toate acestea unitatea de control este alcătuită din traductor-electrodul membrană și potențiometrul înregistrator (tip Polarograph Radelkis OH 102), iar unitatea de titrare care permite controlul asupra adăugării titrantului este o biuretă la care s-a adaptat o capilară de dia-

metru convenabil. Adăugarea titrantului se realizează prin cădere liberă cu un debit constant în timp.

Pentru a putea corela la orice moment indicațiile înregistratorului cu volumul de titrant adăugat s-a determinat caracteristica de curgere a biuretei, deci forma relației $V-t$, pentru un debit mediu de mărime medie ($D = 3,66$ ml/minut). În fig. 3 este redată alura unei curbe de titrare automată astfel obținută la titrarea a 10 ml H_2SO_4 0,1 N cu NaOH 0,1 N. De asemenea, s-a reprezentat și curba teoretică a titrării calculată pe baza relației (1).

Se observă că în decursul titrării automate volumul de inflexiune este superior celui teoretic.

Deoarece potențialul de pornire al titrării nu revine la o aceeași valoare,

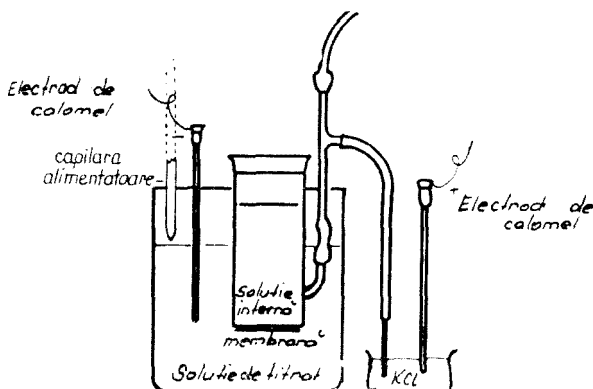


Fig. 1. Electrodul membrană în celula de titrare.

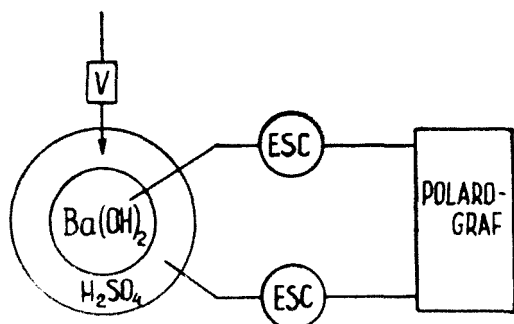


Fig. 2. Schema montajului folosit în înregistrarea curbelor de titrare automată.

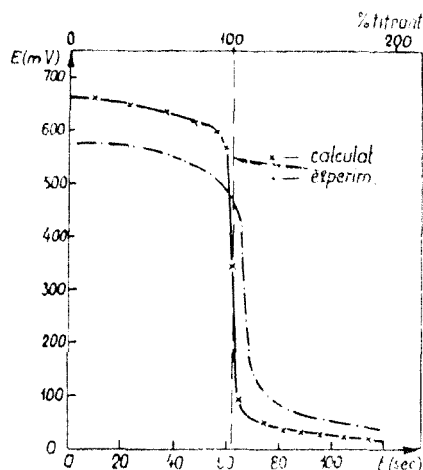


Fig. 3. Curba de titrare potențimetrică automată (—) și teoretică (· · ·).

s-a căutat să se clarifice posibilitatea existenței unei corelații între potențialul inițial al electrodului și potențialul de inflexiune. În acest scop s-a adoptat o metodologie statistică. Efectuând un număr de 50 de titrări în aceleași condiții experimentale ca și cele de mai înainte, din înregistrările $E-t$ s-a calculat potențialul de inflexiune conform metodei Hahn-Weiller [12]. Cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate s-a determinat ecuația dependenței $E_i - E_0$ conform indicațiilor din [13-15], găsindu-se:

$$E_i - E_0 = 0,71 - 106,5 \pm 5,86 \quad (2)$$

Este deci o corelație liniară destul de puternică (coeficientul de regresie este apropiat de unitate) care permite determinarea potențialului de oprire a titrării corespunzător unui anumit potențial inițial al electrodului. Reprezentarea grafică a ecuației (2) împreună cu banda de dispersie corespunzătoare este cea din fig. 4.

Titrate automată la punct final prestabilit.

O dată stabilită valoarea potențialului care instalat la electrodul indicator determină oprirea fluxului de titrant, s-au efectuat 30 de titrări automate la potențial final prestabilit, în aceleași condiții experimentale ca și mai sus. Schema montajului folosit de această dată (redată în fig. 5) permite de această dată ca prin intermediul unității de titrare (autotitratorul Radiometer TTT1) adăugarea titrantului să se realizeze în zona de preechivalență prin mici incremente de reactiv separate în timp proporțional cu viteza de variație a potențialului electrodului. În felul acesta se previne supratitrarea provocată de un ritm constant de adăugare a reactivului.

Rezultatele acestor titrări au permis tragerea următoarelor concluzii referitoare la funcționarea electro-

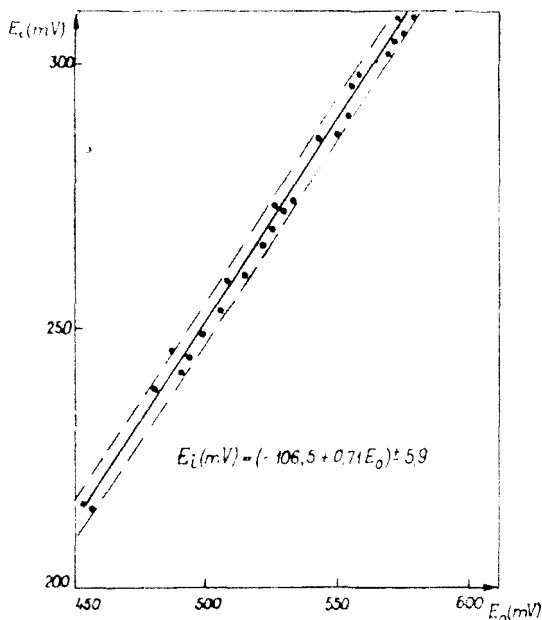


Fig. 4. Dependența $E_i = f(E_0)$.

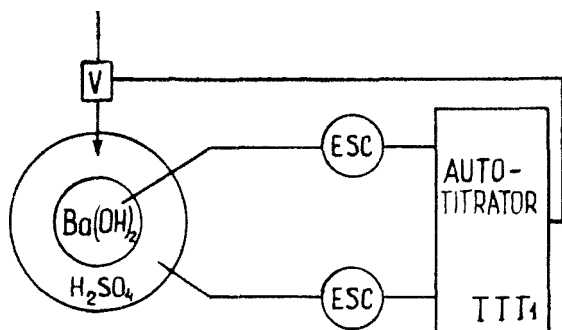


Fig. 5. Schema montajului folosit la titrarea potențimetrică automată la potențial prestabilit.

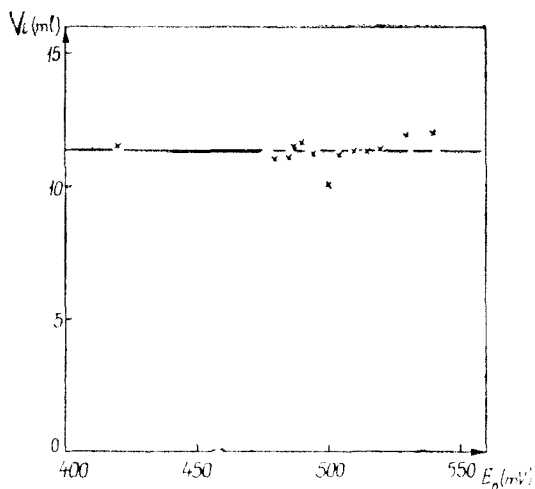


Fig. 6. Dependența $V_i = f(E_0)$.

dului membrană de hîrtie de pergament impregnată cu $BaSO_4$ ca traductor în titrarea potențimetrică acido-bazică :

1. Nu există o dependență între volumul de inflexiune și potențialul inițial al electrodului (figura 6). Diferitele valori ale volumului de inflexiune (V_i) corespunzătoare la diverse potențiale inițiale ale electrodului, statistic nu se deosebesc esențial. Verificarea statistică s-a efectuat cu ajutorul criteriului „t” pentru o probabilitate de 95%, pentru datele prezentate în tabelul 1.

2. Funcționarea electrodului membrană este însoțită de o eroare sistematică pozitivă ($e = 2,68\%$), stabilită prin compararea rezultatelor titrării potențimetrică automate cu rezultatele titrării conductometrică.

Sursa erorii sistematice pozitive este urmarea funcționării electrodului membrană în condiții de neechilibru provocate de ritmul alert de adăugare a reactivului titrant. Într-adevăr, lucrînd cu diverse debite medii (\bar{D}) s-au obținut diferite erori relative procentuale ($e\%$), mereu pozitive proporționale cu debitul de adăugare a reactivului (fig. 7).

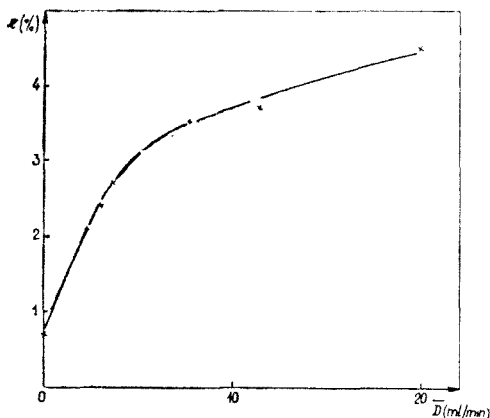


Fig. 7. Dependența erorii relative procentuale de debitul mediu al adăugării titrantului.

Tabel 1

Nr crt.	Titrații efectuate	E (mV)	$\bar{V} \pm s_{\bar{V}_i} \cdot t$ (ml)
1	5	495,0	$10,126 \pm 0,025$
2	5	510,0	$10,136 \pm 0,069$
3	5	515,0	$10,132 \pm 0,042$
4	5	520,0	$10,140 \pm 0,055$

În concluzie, utilizarea electrodului membrană din hîrtie de pergament impregnată cu $BaSO_4$ în titrarea potențiometrică acido-bazică la curent nul automată, deși este însoțită de o eroare sistematică pozitivă substanțială, poate fi considerată avantajoasă, date fiind caracteristicile electrodului ca simplitate, robustețe și diferență la agenți oxidanți.

(Intrat în redacție la 20 ianuarie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. Z. Zagorski, *Automatizarea în chimia analitică*, Ed. Tehnică, București, 1961.
2. H. Ziegel, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **26**, 91 (1924).
3. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, cap. 17, Intersci. Publ., New York (1954).
4. C. Hardorff, *Z. analyt. Chem.*, **245**, 67 (1969).
5. H. Malissa și G. Jelinek, *Z. analyt. Chem.*, **245**, 70 (1969).
6. T. P. Hadjiioannou și S. S. Papastathopoulos, *Talanta*, **17**, 399 (1970).
7. W. Krijgsman, J. F. Mansweld și B. Griepink, *Z. analyt. Chem.*, **249**, 368 (1970).
8. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **16**, (1), 83 (1971).
9. P. Hirsch-Ayalon, *Rec. trav. chim.*, **75**, 1064 (1956).
10. C. Liteanu și M. Mioșcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 903 (1965).
11. C. Liteanu și M. Mioșcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 863 (1966).
12. H. F. Hahn și G. Weiller, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 417 (1926).
13. B. B. Nalimov, *Primenenie matematičeskoj statistiki pri analize vescestva*, Moskva (1960).
14. C. Liteanu, și D. Cîrmăș, *Talanta*, **7**, 25 (1960).
15. C. Liteanu și D. Cîrmăș, *Talanta*, **7**, 32 (1960).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ УКАЗАНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ (VII)

Электрод-мембрана из пергаментной бумаги, пропитанной $BaSO_4$, в качестве индикаторного электрода в автоматическом потенциометрическом титровании

(Резюме)

Изложена попытка использования электрода-мембраны из пергаментной бумаги, пропитанной $BaSO_4$, в качестве индикаторного электрода в автоматическом кислотно-основном потенциометрическом титровании при нулевом токе. После зарегистрирования большого числа кривых титрований H_2SO_4 0,1N и NaOH 0,1 N статистически соотносится начальный потенциал электрода с потенциалом перегиба. Считая значение потенциала перегиба конечной точкой автоматического титрования, авторы анализируют статистически зависимость объема перегиба от начального потенциала электрода. Погрешность титрования (+2,68%) является результатом быстрого темпа прибавления титрующего вещества.

UTILISATION DES MEMBRANES POUR L'INDICATION DU POINT D'ÉQUIVALENCE (VII)

L'électrode membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique acido-basique automate

(Résumé)

Les auteurs présentent un essai d'utilisation de l'électrode membrane de papier-parchemin imprégnée de $BaSO_4$ comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique acido-basique automate pour un courant nul. Après l'enregistrement d'un grand nombre de courbes de titrages de H_2SO_4 0,1 N avec NaOH 0,1 N, on met en corrélation statistique le potentiel initial de l'électrode avec le potentiel d'inflexion. En fixant la valeur du potentiel d'inflexion comme point final du titrage automate on analyse statistiquement la dépendance du volume d'inflexion du potentiel initial de l'électrode. Il est prouvé que l'erreur de titrage (+2,68%) est due au rythme alerte d'addition de titrant.

COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XXVI)

Combinaisons complexes de quelques métaux bivalents avec des bases Schiff des diamines aromatiques et le β -résorcylaldéhyde

CONST. GIL, MACAROVICI, A. DORUȚIU et M. GAL

Continuant l'étude des combinaisons complexes avec des bases Schiff [1], on présente dans ce travail les nouvelles combinaisons complexes obtenues avec les acétates de Co, Ni, Cu et Zn et les bases Schiff du 4,4'-diaminodiphénylméthane, 2,7-diaminofluorène et 4,4'-diaminodiphényl(benzidine) avec le β -résorcylaldéhyde (2,4-dihydroxybenzaldéhyde).

Synthèse des substances. Le β -résorcylaldéhyde utilisé à la synthèse des complexes, a été obtenu par nous d'après M. Bisagni [2] et le 2,7-diaminofluorène d'après J. Schmidt et W. Hinderer [3].

La synthèse des substances complexes présentées dans ce travail a été effectuée en mélangeant une mole de l'acétate métallique respectif, avec deux moles de β -résorcylaldéhyde et une mole de diamine aromatique, dans cet ordre. On est parti de 0,2 – 1 g de substances, dissoutes dans du méthanol, le volume total de solvant utilisé variant entre 20 et 125 ml. Ensuite le mélange de réaction a été chauffé pendant 30 minutes environ, sous agitation, au bain-marie.

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

Quelques-unes des substances cristallisent avec deux molécules d'eau. En les chauffant dans le vide sur P_2O_5 , pendant 2 à 3 heures, elles deviennent anhydres.

Les substances obtenues sont difficilement solubles dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, le benzène et le chloroforme, plus facilement dans le nitrobenzène, la pyridine et dans les solutions de NaOH. Dans des solutions diluées des acides minéraux, elles se décomposent, avec séparation de la base Schiff.

Les complexes synthétisés ne fondent pas même à 300°C, température jusqu'à laquelle on a poursuivi l'observation.

Dans le tableau 1 sont présentés les nouvelles substances obtenues, l'aspect et les résultats des analyses effectuées.

Les spectres IR et quelques considérations sur la structure des complexes synthétisés. On a enregistré et étudié les spectres d'absorption dans IR des trois diamines aromatiques, des bases Schiff respectives avec le β -résorcylaldéhyde, du β -résorcylaldéhydate de cuivre (II), ainsi que des combinaisons complexes obtenues.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil UR-10 Zeiss Jena, pour la région spectrale 3600 – 400 cm^{-1} , les substances étant examinées à l'état solide en KBr. Les numéros d'ondes pour certaines vibrations de liaison sont reportés sur le tableau 2.

Dans les spectres des bases Schiff obtenues pour le 4,4'-diaminodiphénylméthane et le 2,7-diaminofluorène n'apparaissent plus les bandes pointues νNH_2 et νsNH_2 dans la région 3400–3300 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupements aminiques libres, ce qui indique le fait que les deux groupements aminiques ont réagi avec le β -résorcylaldéhyde. Pour les deux bases Schiff mentionnées, ainsi que pour le β -résorcylaldéhyde, il n'apparaît dans cette région, qu'une bande très

Tableau 1

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Poids moléculaire calculé	Analyses	
				Calculé	Trouvé
a. Combinaisons complexes avec la base Schiff du β -résorcyaldéhyde et 4,4'-diaminodiphénylméthane					
	$C_{14}H_{10}O_6Cu$ β -résorcyaldéhydate de cuivre (II)	Microcristaux vert-foncé légèrement bruns	337,77	Cu 18,81	18,38
	$C_{27}H_{22}O_4N_2$ 4,4'-bis (résorcylidène-amino)-diphénylméthane	Microcristaux jaune orangé	438,49	N 6,39	5,97
	$C_{27}H_{20}O_4N_2Cu \cdot 2H_2O$ 4,4'-bis (résorcylidène-amino)-diphénylméthane-cuivre (II)-dihydrate	Microcristaux bruns, légèrement violets	536,04	Cu 11,85 N 5,22 C 60,50 H 4,51 H ₂ O 6,72	11,76 11,80 4,83 60,67 4,61 5,97
II	$C_{27}H_{20}O_4N_2Co$ 4,4'-bis (résorcylidène-amino)-diphénylméthane-cobalt (II)	Microcristaux aciculaires orangés	495,41	Co 11,90 N 5,65	11,55 11,44 5,55
III	$C_{27}H_{20}O_4N_2Ni$ 4,4'-bis (résorcylidène-amino)-diphénylméthane-nickel (II)	Microcristaux vert jaune	495,18	Ni 11,86 N 5,66	12,29 12,16 5,36
IV	$C_{27}H_{20}O_4N_2Zn$ 4,4'-bis (résorcylidène-amino)-diphénylméthane-zinc (II)	Microcristaux jaunes	501,85	Zn 13,03 N 5,58	13,44 12,52 5,42

b. Combinaisons complexes avec la base Schiff du β -résorcyaldéhyde et 2,7-diaminofluorène

V	$C_{27}H_{18}O_4N_2Cu$ 2,7-bis (résorcylidène-amino)-fluorène-cuivre (II)	Microcristaux brun foncé légèrement violets	497,99	Cu 12,76 N 5,63	13,38 13,51 5,92
VI	$C_{27}H_{18}O_4N_2Co$ 2,7-bis (résorcylidène-amino)-fluorène-cobalt (II)	Microcristaux bruns	493,4	Co 11,95 N 5,68	11,85 11,82 5,78
VII	$C_{27}H_{18}O_4N_2Ni$ 2,7-bis (résorcylidène-amino)-fluorène-nickel (II)	Microcristaux jaune-brun	493,17	Ni 11,91 N 5,68	12,09 12,33 5,31
VIII	$C_{27}H_{18}O_4N_2Zn$ 2,7-bis (résorcylidène-amino)-fluorène-zinc (II)	Microcristaux jaune brun	499,84	Zn 13,08 N 5,61	13,20 13,35 5,65

Tableau 1 (suite)

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Poids moléculaire calculé	Analyses	
				Calculé	Trouvé
	$C_{19}H_{16}O_2N_2$ 4,4'-résorcyldène-diaminodiphényle	Microcristaux jaune orangé	394,35	N 9,21	9,39
IX	$C_{26}H_{18}O_4N_2Cu \cdot 2H_2O$ 4,4'-bis(résorcyldène-amino)- diphényl-cuivre(II)-dihydrate	Microcristaux bruns, légèrement violets	522,02	Cu 12,17 N 5,37 H ₂ O 6,90	11,36 5,06 7,45
X	$C_{26}H_{18}O_4N_2Cu$ 4,4'-bis(résorcyldène-amino)- diphényl-cuivre (II)	Microcristaux bruns légèrement violets	485,99	Cu 13,07 N 5,77	12,54 12,45 5,92
XI	$C_{26}H_{18}O_4N_2Co \cdot 2H_2O$ 4,4'-bis (résorcyldène-amino)- diphényl-cobalt (II)-dihydrate	Microcristaux brun orangé	517,42	Co 11,40 N 5,42 H ₂ O 6,96	11,24 11,20 5,82 6,23
XII	$C_{26}H_{18}O_4N_2Ni$ 4,4'-bis(résorcyldène-amino)- diphényl-nikel (II)	Microcristaux jaune verdâtre	481,16	Ni 12,20 N 5,82	12,28 12,15 5,43
XIII	$C_{26}H_{18}O_4N_2Zn$ 4,4'-bis(résorcyldène-amino)- diphényl-zinc(II)	Microcristaux jaunes	487,83	Zn 13,40 N 5,74	13,25 13,09 5,64

large, correspondant, probablement aux vibrations de valence des groupements OH phénoliques. Dans le spectre de la base Schiff obtenue pour le 4,4'-diaminodiphényle avec le même dihydroxyaldéhyde, apparaissent dans cette région des bandes pointues intenses, correspondant aux groupements aminiques. De là résulte que la benzidine a réagi dans les mêmes conditions de travail, seulement avec une molécule de β -résorcyldéhyde. Dans les spectres de toutes les combinaisons complexes étudiées, il apparaît dans la région $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ seulement une bande large, sur laquelle on ne peut préciser des maximums d'absorption et qui est due, probablement, aux vibrations de valence des groupements OH phénoliques, restés libres.

La bande intense correspondant à la vibration de valence $\nu C=O$, apparaît, pour le β -résorcyldéhyde et pour la combinaison de cuivre (II) respective, dans la région 1679 cm^{-1} . Pour les bases Schiff du β -résorcyldéhyde avec la benzidine, 2,7-diaminofluorène et 4,4'-diaminodiphénylméthane, apparaissent dans le domaine $1631-1622\text{ cm}^{-1}$ des bandes d'absorption très intenses, attribuées aux vibrations de valence $\nu C=N$ [1, 4, 5]. Tout comme dans le cas des combinaisons complexes avec la base Schiff du salicyldéhyde et 4,4'-diaminodiphénylméthane [1], aussi pour les complexes étudiés dans ce travail, on remarque un léger déplacement des bandes $\nu C=N$ vers des fréquences inférieures entre $1625-1613\text{ cm}^{-1}$. C'est dans le cas des composés de Zn que l'on a rencontré les plus faibles déplacements de ces

Tableau 2

No. crt.	Combinaisons	ν NH ₂	ν s NH ₂	ν C=O	δ NH ₂	ν C=N	δ CH ₂ (aliphatique)	ν C-N	ν C-O (phénolique)
----------	--------------	-----------------------	-------------------------	-----------	--------------------------	-----------	---	-----------	---------------------------

a. Combinaisons complexes avec la base Schiff du β -résorcyaldéhyde et 4,4'-diaminodiphénylméthane

1	4,4'-(H ₂ N-C ₆ H ₄) ₂ CH ₂	3446 } i 3415 } (double)	3338 i			1630 i	1440 m	1290 } mi 1279 } (double)	
2	Le β -résorcyaldéhyde C ₇ H ₆ O ₃			1678(u)i (bande large)					1198(u)ti 1178 ti
3	Cu(β -Résorcyaldéhyde) ₂ Cu(C ₇ H ₆ O ₃) ₂			1679 i (bande large)					1202 ti
4	La base Schiff C ₂₇ H ₂₂ O ₄ N ₂					1622 ti	1468 i 1451(u)i 1442(u)i	1270(u)i 1252 i	1192 ti 1172 ti
5	Cu (Base Schiff) C ₂₇ H ₂₂ O ₄ N ₂ Cu					1613 ti	1449 i	1250(u)i 1246 i	1200 ti 1188(u)ti
6	Co(Base Schiff) C ₂₇ H ₂₂ O ₄ N ₂ Co					1615 ti	1443 i	1252(u)i 1245 i	1203 ti 1198(u)ti
7	Ni(Base Schiff) C ₂₇ H ₂₀ O ₄ N ₂ Ni					1618 ti (bande large)	1443 ti	1300 i 1288 i 1242 ti	1195 ti 1188 ti 1178 t
8	Zn (Base Schiff) C ₂₇ H ₂₀ O ₄ N ₂ Zn					1621 ti	1448 ti	1280 m 1258(u)i 1247 i	1205 ti 1183 ti

b. Combinaisons complexes avec la base Schiff du β -résorcyaldéhyde et 2,7-diaminofluorène

9	2,7-Diaminofluorène 2,7 - (H ₂ N-C ₆ H ₃) ₂ CH ₂	3394 ti 3378 ti	3310 ti		1632 i		1483 ti 1442 mi	1283 m 1250 i	
10	La base Schiff C ₂₇ H ₂₀ O ₄ N ₂					1630 ti	1476 ti 1463(u)i 1458(u)i	1273 i 1250 i	1202 ti 1182 i

No. c rt.	Combinaisons	ν_a NH ₂	ν_s NH ₂	ν C=O	δ NH ₂	ν C—N	δ CH ₃ (aliphatique)	ν C—N	ν C—O (phénolique)
11	Cu(Base Schiff) C ₂₇ H ₁₈ O ₄ N ₂ Cu					1621(u)ti 1618(u)ti (bande large)	1473 ti 1445 ti	1250 ti	1209 ti 1200 ti 1192(u)ti
12	Co(Base Schiff) C ₂₇ H ₁₈ O ₄ N ₂ Co					1618 ti	1476 ti 1439 ti	1245 ti	1202 ti 1188(u)ti
13	Ni (Base Schiff) C ₂₇ H ₁₈ O ₄ N ₂ Ni					1615(u)ti	1472 ti 1448 ti	1288 i 1244 i	1205 ti 1192(u)ti
14	Zn(Base Schiff) C ₂₇ H ₁₈ O ₄ N ₂ Zn					1625(u)ti 1615 ti (bande large)	i 1490 ti 1475 ti 1448 ti	1248 ti	1200 ti

c. Combinaisons complexes avec la base Schiff du β -résorcyaldéhyde et 4,4'-diaminodiphényle (benzidine)

15	Benzidine 4,4'-(H ₂ N—C ₆ H ₄) ₂	3390 i	3320 i		1615 ti		1440(u)m	1267m	
16	Base Schiff C ₁₈ H ₁₆ O ₂ N ₂	3367 i	3293 i 3288(u)i		1616 ti	1631 ti	1457 mi	1272(u)m 1260i	1210 i 1181mi
17	Cu(Base Schiff) C ₂₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ Cu					1618 ti (bande large)	1446 ti	1250 ti	1206 ti 1201 ti 1196 ti
18	Co(Base Schiff) C ₂₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ Co					1618 ti	1440 ti	1250(u)ti 1247 ti	1207(u) ti 1198 ti 1182 ti
19	Ni (Base Schiff) C ₂₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ Ni					1618 ti	1448 ti	1249(u)m 1244 mi	1208(u)i 1199 ti 1196 ti
20	Zn(Base Schiff) C ₂₆ H ₁₈ O ₄ N ₂ Zn					1618 ti	1443 i	1249 mi	1207(u)i 1195(u)ti 1186 ti

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

bandes, fait dû très probablement à une plus petite stabilité des complexes chélatés respectifs [6].

Parce que dans la région 1600 cm^{-1} , pour toutes les combinaisons étudiées, apparaissent aussi les vibrations $\nu\text{C}=\text{C}$ phénylique, δCH phénylique ainsi que les vibrations δNH_2 (pour les diamines aromatiques libres), la position de la vibration $\nu\text{C}=\text{N}$, dans les composés analysés, est assez difficile à préciser.

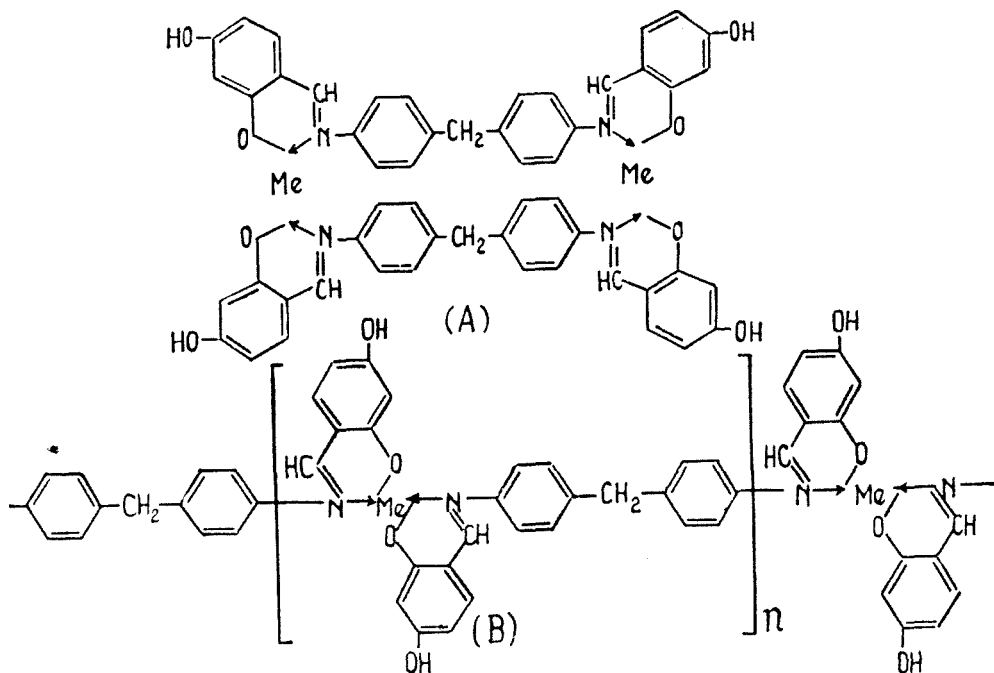
Pour toutes les combinaisons obtenues apparaissent des bandes d'absorption intenses dans la région spectrale $1495\text{--}1432\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations δCH_2 , superposées aux bandes des vibrations $\nu\text{C}-\text{C}$ phénylique, δOH dans le plan et à d'autres vibrations de la fonction carbonyle.

Les bandes correspondant aux vibrations $\nu\text{C}-\text{N}$, qui apparaissent pour les diamines libres dans le domaine $1290\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ et, pour les bases Schiff respectives entre $1260\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, se déplacent pour les complexes vers des numéros d'onde inférieurs à savoir entre 1250 et 1242 cm^{-1} , tout en diminuant dans le même temps en intensité.

Les bandes d'absorption de la région $1200\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de valence $\nu\text{C}-\text{O}$ phénolique.

Pour tous les complexes chélatés obtenus, le rapport de combinaison entre le métal et la base Schiff est de 1 : 1 ; les bases Schiff du β -résorcyldaldéhyde, avec les diamines aromatiques mises en action fonctionnent comme des liants tétradentés [1, 4].

La structure de ces combinaisons, qui ne fondent pas au-dessous de 300°C , est très probablement dimère (A) ou polymère (B), tout comme dans le cas des complexes obtenus avec les bases Schiff du salicyldaldéhyde et la benzidine [7, 8] ou le 4,4'-diaminodiphénylméthane [1] :



BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovicici et A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), II (1969).
2. M. Bisagni, N. P. Buu-Hoi et R. Roger, J. Chem. Soc., **1955**, 3688.
3. J. Schmidt et W. Hinderer, Ber. dtsh. chem. Ges., **64** (2), 1793 (1931).
4. C. S. Marvel, S. A. Aspcy et E. A. Dudley, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4905 (1956).
5. A. E. Martell, J. Phys. Chem., **60**, 1270 (1956).
6. P. Pfeiffer, H. Thielert et H. Glaser, J. prakt. Chem., **152**, 145 (1939).
7. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe et T. Tsumaki, Liebigs Ann. Chem., **503**, 84 (1933).
8. P. Pfeiffer et H. Pfitzner, J. prakt. Chem., **145**, 243 (1936).

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XXVI)

Combinări complexe ale unor metale bivalente cu baze Schiff de la diamine aromatice și β-resorcilaldehida
(Rezumat)

Se prezintă condițiile de sinteză a unor combinații complexe chelatrice noi, obținute cu acetatii de Co, Ni, Cu și Zn și bazele Schiff de la 4,4'-diaminodifenilmetan, 2,7-diaminofluoren și 4,4'-diaminodifenil, cu β-resorcilaldehida. Raportul de combinare dintre metal și baza Schiff este de 1:1 la toți complexii sintetizați.

După spectrele de absorbție în IR se poate deduce că substanțele complexe obținute, care nu se topesc pînă la 300°C, sînt foarte probabil dimere (A) sau polimere (B).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ (XXVI)

Комплексные соединения некоторых двухвалентных металлов с основаниями Шиффа от ароматических диаминов и β-резорцилальдегида

(Резюме)

Изложены условия синтеза некоторых новых комплексных хелатовых соединений, полученных из ацетатов Co, Ni, Cu и Zn и оснований Шиффа от 4,4'-диаминодифенилметана, 2,7-диаминофлуорена и 4,4'-диаминодифенила с β-резорцилальдегидом. Соотношение комбинирования между металлом и основанием Шиффа является 1:1 у всех синтезированных комплексов.

Анализируя спектры поглощения в ИК области, можно сделать вывод, что полученные комплексные вещества, которые не расплавляются до 300°C, являются очень вероятно димерами (A) или полимерами (B).

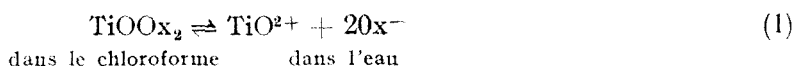
COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (XII)

Complexes de titane avec les acides gluconique et saccharique

CONST. GH. MACAROVICI et EMILIA MOTIU

Dans un précédent travail [1] on a étudié la formation des complexes de Zr(IV) et Th(IV) avec les acides gluconique (HG_4) et saccharique (H_2ZH_4) en milieu alcalin, en utilisant la méthode de l'extraction. Dans le présent travail, en mettant à profit la même méthode d'extraction, on s'est proposé d'obtenir des résultats qui rendent possible la connaissance de la composition et de la stabilité relative des complexes du titane (IV) avec les deux hydroxyacides. On a également utilisé la méthode de l'extraction parce que, dans le cas du système étudié, la méthode potentiométrique ne donne pas de résultats assez exacts par suite de l'absence d'une électrode réversible adéquate. Avec la méthode polarographique les faits sont plus complexes, parce que sur l'électrode à goutte de mercure, TiCl_4 se réduit à TiCl_3 et que le déplacement du potentiel de demi-onde est conditionné par la somme des effets de formation des complexes avec les ions Ti^{4+} et Ti^{3+} . L'étude des mélanges continus (Job) par voie spectrophotométrique n'est pas réalisable, parce que pour un excès d'ions métalliques il se forme un précipité.

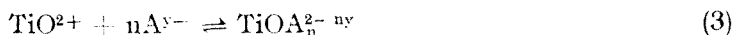
Le principe de la méthode d'extraction [2] consiste à étudier l'équilibre qui s'établit entre la solution chloroformique d'oxyquinolinate de titane et la solution aqueuse du gluconate, respectivement du saccharate de TiO^{2+} à un $\text{pH} \geq 10$. Entre la couche aqueuse et la couche non aqueuse il s'établit l'équilibre suivant :



d'où l'on peut déduire la constante de distribution suivante

$$K_D = \frac{[\text{TiO}^{2+}] [\text{Ox}^-]^2 \text{ eau}}{[\text{TiOOx}_2] \text{ chloroforme}} \quad (2)$$

Dans la phase aqueuse a lieu la réaction entre l'ion TiO^{2+} et les ions des hydroxyacides, gluconique ou saccharique, laquelle peut être représentée de la façon suivante



d'où l'on déduit la constante d'équilibre

$$K_E = \frac{[\text{TiO}^{2+}] [\text{A}^{y-}]^n}{[\text{TiOA}_n^{2-ny}]} \quad (4)$$

Suivant la grandeur de la constante de dissociation de l'oxyquinoléine, on constate que, pendant la phase aqueuse, à $\text{pH} \geq 10$, l'oxyquinoléine est totalement dissociée. Puisqu'il n'existe pas d'excès d'oxine, le titane et l'oxyquinoléine sont en rapport stoechiométrique :

$$[\text{Ox}^-] = 2[\text{TiOOx}_2]_{\text{total}} - 2[\text{TiOOx}_2]_{\text{chloroforme}} = 2[\text{TiOA}_n^{2-ny}]_{\text{cau}} \quad (5)$$

En introduisant dans l'équation (2) la valeur $[\text{Ox}^-]$ de l'équation (5) et la valeur $[\text{TiO}^{2+}]$ déduite de l'équation (4), après avoir pris le logarithme et différentié, on obtient :

$$n = \frac{\Delta \log \frac{[\text{TiOA}_n^{2-ny}]_{\text{cau}}}{[\text{TiOOx}_2]_{\text{chloroforme}}}}{\Delta \log [\text{A}^{y-}]} \quad (6)$$

Ici n représente le rapport de combinaison entre les ions du métal et les ions du liant. À l'aide de la relation (6) et des données expérimentales correspondantes, on peut établir la composition du complexe de titane avec l'acide gluconique ou saccharique. Expérimentalement, on détermine la concentration du titane dans la solution aqueuse et dans la solution chloroformique à différentes concentrations du liant (acide gluconique ou saccharique). La méthode opératoire a été décrite dans un travail précédent [4].

Les substances employées étaient TiCl_4 p.a. (Carlo Erba); l'acide gluconique et saccharique a été obtenu à parti du gluconate ou du saccharate de calcium par solubilisation avec de la cationite. Puis on a établi leur titre au moyen des méthodes habituelles.

La synthèse de l'oxyquinoléine de titane a été effectuée d'après les données de la littérature [3].

On a travaillé avec des solutions d'oxyquinoléine de titane à la concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ moles/l dans l'acide chlorhydrique 0,5 M. La concentration finale du NH_4OH employé à la fixation du pH ($\text{pH} \geq 10$) était de 0,05 M. Les concentrations des acides gluconique ou saccharique variaient entre 0,1 et 0,01 M.

Les données expérimentales sont reportées sur les tableaux 1 et 2.

Tableau 1

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système titane-acide gluconique

$[\text{HGHL}]$ mol/l	$[\text{Ti}] \cdot 10^{-4}$ CHCl_3	$[\text{Ti}] \cdot 10^{-4}$ H_2O	D	1/D	$\log \frac{D_0}{D} - 1$	%E	$-\log B$	$-\log [\text{HGHL}]$
0,1	3,674	6,326	0,5808	1,722	0,28103	36,74	6,16	-1,00000
0,08	3,967	6,033	0,6728	1,521	0,19590	39,30	6,26	-1,09691
0,05	4,551	5,449	0,8366	1,195	0,00860	45,57	6,36	-1,30103
0,03	5,178	4,822	1,0730	0,931	-0,24109	51,79	6,66	-1,52289
0,01	6,096	3,904	1,5610	0,644	1,09619	60,97	7,02	-2,00000

Tableau 2

Coefficients de distribution et rendement d'extraction dans le système titane-acide saccharique

$[\text{H}_2\text{ZH}_4]$ mol/l	$[\text{Ti}] \cdot 10^{-6}$ CHCl_3	$[\text{Ti}] \cdot 10^{-4}$ H_2O	D	1/D	$\log \frac{D_0}{D} - 1$	%E	$-\log B$	$-\log [\text{H}_2\text{ZH}_4]$
0,1	2,255	7,745	0,2911	3,435	0,47494	22,55	5,69	-1,00000
0,08	2,589	7,411	0,3493	2,863	0,36568	25,89	5,81	-1,09691
0,05	3,173	6,827	0,4648	2,102	0,17319	31,73	5,99	-1,30103
0,03	3,758	6,242	0,6020	1,661	-0,03292	37,58	6,20	-1,52289
0,01	4,927	5,072	0,9712	1,030	-0,71220	49,27	6,58	-2,00000

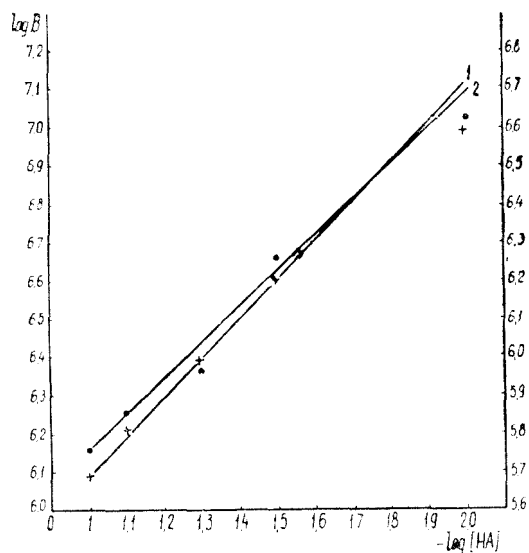


Fig. 1. Variation de $-\log B$ en fonction de la concentration de l'hydroxyacide: 1. titane avec acide gluconique; 2. titane avec acide saccharique.

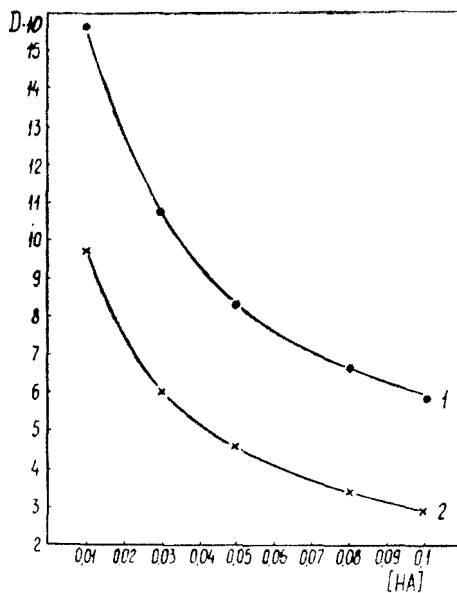


Fig. 2. Variation des coefficients de distribution avec la concentration de l'hydroxyacide: 1. titane avec acide gluconique; 2. titane avec acide saccharique.

Le rapport des combinaisons calculé d'après ces données, utilisant l'équation (6), est de 1 : 1 dans les deux systèmes Ti — ac. gluconique et Ti — ac. saccharique.

On obtient le même rapport (1 : 1) de la tangence de l'angle d'inclinaison de la droite représentée par les coordonnées $-\log B / -\log [H A]$ total (fig. 1). B représente la distribution du titane entre la phase aqueuse où il se trouve dans le complexe avec l'hydroxyacide et la phase organique où il se trouve avec de l'oxy-nate.

$$B = \frac{[TiO A_n^{2-n}]_{eau}^2}{[TiO O_x_2]_{chloroforme}} \quad (7)$$

On déduit aussi le même rapport de la tangence de l'angle d'inclinaison des droites tracées dans les coordonnées $D / [A]$ (fig. 2).

Les coefficients de distribution calculés à partir des données expérimentales d'après la relation

$$D = \frac{c_{Me \text{ en phase chloroformique}}}{c_{Me \text{ en phase aqueuse}}} \quad (8)$$

conduits mtenà la mée conclusion.

Une preuve supplémentaire de ce qui vient d'être affirmé est constituée par les droites tracées avec les coordonnées $1/D$ et $[HA]$ qui présentent une linéarité pour $n = 1$ (fig. 3).

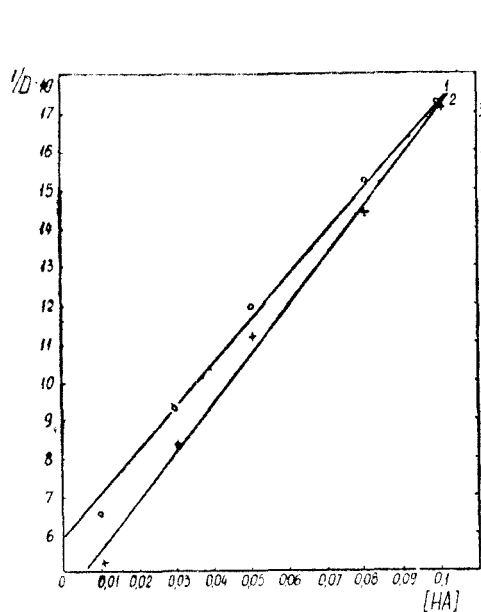


Fig. 3. Dépendance de $1/D$ de la concentration de l'hydroxyacide: 1. titane avec acide gluconique; 2. titane avec acide saccharique.

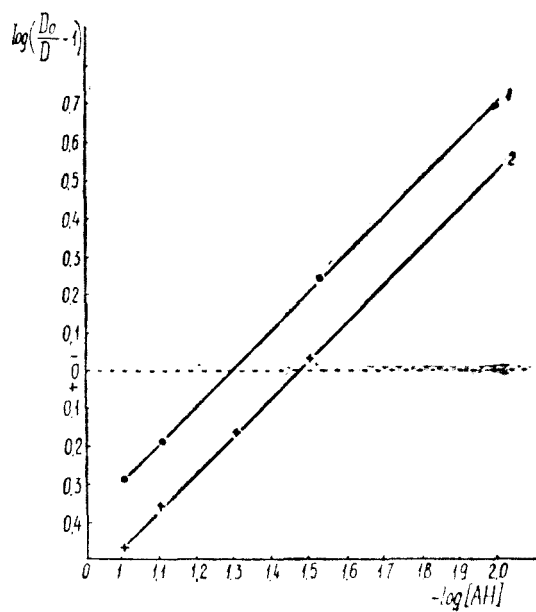


Fig. 4. Variation de $\log \frac{D_0}{D} - 1$ en fonction du \log de concentration de l'hydroxyacide: 1. titane avec acide gluconique; 2. titane avec acide saccharique.

Si l'on représente graphiquement $\log \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right)$ en rapport avec la concentration des hydroxyacides, on peut également déduire le rapport de 1 Me: 1 HA (fig. 4) de l'inclinaison des droites obtenues.

Comme dans la littérature il n'y a pas de données concernant la stabilité de ces combinaisons en milieu alcalin, nous avons essayé de déduire la stabilité relative des complexes du titane par rapport aux deux hydroxyacides.

A cette fin, on a utilisé, d'après Piatnitski [5], la grandeur du degré de liaison

$$\alpha_{HA} = \frac{[\text{complexe}]}{[\text{TiO}^{2+}]} \quad (9)$$

qui, comme on le voit, représente le rapport de la concentration des ions métalliques liés dans les complexes et des ions métalliques libres, dans des conditions données d'acidité et de concentration du liant.

En introduisant dans cette équation la valeur du métal de la formule de la constante de distribution (2), on obtient:

$$\alpha_{HA} = \frac{[\text{complexe}]_{HA} [\text{Ox}^-]^2}{K_D [\text{TiOOx}_2]_{\text{chloroforme}}} \quad (10)$$

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

$$\frac{\alpha_{\text{H}_2\text{ZH}_4}}{\alpha_{\text{HGH}_4}} = \frac{[\text{complexe}]_{\text{H}_2\text{ZH}_4} [\text{Ox}^-]^2 [\text{TiOOx}_2]_{\text{HGH}_4 \text{ chloroforme}}}{[\text{complexe}]_{\text{HGH}_4} [\text{Ox}^-]^2 [\text{TiOOx}_2]_{\text{H}_2\text{ZH}_4 \text{ chloroforme}}} \quad (11)$$

Fig. 5. Variation de coefficients de distribution avec la concentration de l'hydroxyacide: 1. titane avec acide gluconique; 2. titane avec acide saccharique; 3. zirconium avec acide gluconique; 4. zirconium avec acide saccharique; 5. thorium avec acide saccharique; 6. thorium avec acide gluconique.

Mais à pH supérieur à 10, l'oxyquinoléine en phase aqueuse étant complètement dissociée en ions et sa concentration étant égale à la concentration du métal lié dans le complexe (5), l'équation (11) devient :

$$\frac{\alpha_{H_2ZH_4}}{\alpha_{HGh_4}} = \frac{[\text{complexe}]_{H_2ZH_4}^3 [\text{TiOox}_2]_{HGh_4} \text{ chloroforme}}{[\text{complexe}]_{HGh_4}^3 [\text{TiOox}_2]_{H_2ZH_4} \text{ chloroforme}} \quad (12)$$

Comme dans le cas du zirconium et du thorium étudiés précédemment, les complexes avec l'acide saccharique sont plus stables que ceux avec l'acide gluconique (tableau 3).

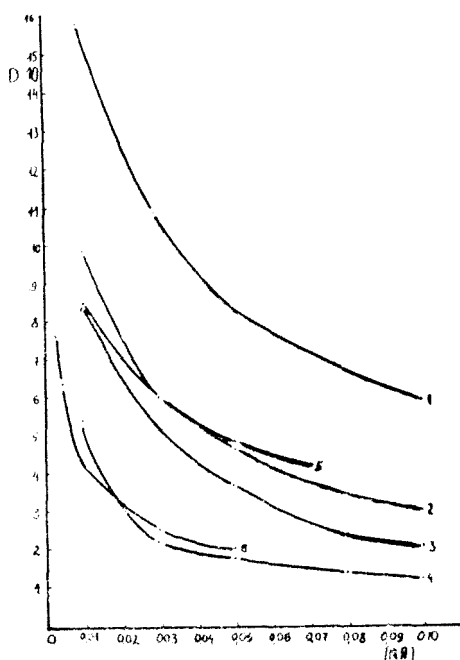


Tableau 3

Stabilité relative du titane avec l'acide saccharique et gluconique

$[H_2ZH_4]$ et $[HGh_4]$ mol/l	$[Ti] \cdot 10^{-4}$ CHCl ₃ avec H ₂ ZH ₄	$[Ti] \cdot 10^{-4}$ CHCl ₃ avec HGh ₄	$[Ti] \cdot 10^{-4}$ H ₂ O avec H ₂ ZH ₄	$[Ti] \cdot 10^{-4}$ H ₂ O avec HGh ₄	$\frac{\alpha_{H_2ZH_4}}{\alpha_{HGh_4}}$ Ti
0,1	2,255	3,674	7,745	6,326	2,991
0,08	2,589	3,967	7,411	6,033	2,840
0,05	3,173	4,551	6,827	5,449	2,837
0,03	3,758	5,178	6,242	4,822	2,988
0,01	4,927	6,096	5,073	3,904	2,715
					<u>2,874</u>

Si l'on compare les complexes avec les acides gluconique et saccharique du titane, que nous avons étudiés dans ce travail, à ceux de Zr(IV) et Th(IV) étudiés dans le travail antérieur⁽¹⁾, on constate que leur stabilité augmente dans le sens Ti → Zr → Th; elle se différencie par sa valeur relative des complexes de Ti(IV). A la fig. 5 sont présentées les courbes des six complexes dans les coordonnées D/[A].

BIBLIOGRAPHIE

1. Const. Gh. Macarovici, E. Moțiu et E. Perțe, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **15** (1), 15, (1970).
2. I. V. Piatnitski, Ukrain. Khim. Zhur., **23**, 593 (1957); **30**, 151 (1964).
3. R. Berg et I. Teitelbaum, Z. analyt. Chem., **81**, 1 (1930).
4. Const. Gh. Macarovici, E. Perțe et E. Moțiu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 975 (1967).
5. I. V. Piatnitski, Zhur. neorg. Khim., **21**, 2368 (1956).

COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI (XII)

Complecși de titan cu acizii gluconic și zaharic

(R e z u m a t)

S-a studiat formarea complexelor de titan (IV) cu acizii gluconic și zaharic prin metoda extracției în mediu alcalin. S-a stabilit că raportul de combinare este 1 Ti : 1 acid, în ambele cazuri. Complexul de titan cu acid zaharic este relativ mai stabil decât cel cu acid gluconic ca și în cazul altor elemente bi-, tri- și tetravalente. Comparând complexii respectivi ai Ti(IV), Zr(IV) și Th(IV) cu acizii gluconic și zaharic, stabilitatea lor crește în sensul Ti → Zr, → Th diferențindu-se ca valoare complexității de Ti(IV).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XII)

Комплексы титана с глюконовой и сахарной кислотами

(Р е з ю м е)

Изучено образование комплексов титана (IV) с глюконовой и сахарной кислотами методом экстракции в щелочной среде. Установлено, что соотношение комбинирования является 1Ti : 1 кислота, в обоих случаях. Комплекс титана с сахарной кислотой сравнительно более устойчив, чем комплекс с глюконовой кислотой, как и в случае других двухвалентных, трёхвалентных и четырёхвалентных элементов. Сравнивая соответствующие комплексы Ti (IV), Zr (IV) и Th (IV) с глюконовой и сахарной кислотами, их устойчивость повышается в направлении Ti → Zr, → Th причём дифференцируются по значению комплексы Ti (IV).

COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI (XVIII)

Studiul potențimetric și conductometric al sistemului Ga(III)-acid D-zaharic și Ga(III)-zaharat de potasiu

EUGENIA PERȚE și CONST. GH. MACAROVICI

Se studiază cu ajutorul metodei potențimetrică și conductometrică sistemele Ga(III)-acid D-zaharic și Ga(III)-zaharat de potasiu.

Utilizând procedeul de calcul descris într-o lucrare anterioară [2], pentru fiecare tip de combinație complexă existentă în soluție, s-au calculat constantele de formare într-un interval larg de valori ale pH-ului.

Raportul de combinare găsit este de 1 galiu : 1 acid D-zaharic, în soluție aflându-se speciile: GaZH_3^0 și GaZH_2^- , predominantă fiind ultima.

Studiu potențimetric

a) *Parte experimentală.* Metodica de lucru, aparatura și reactivii sint aceleași ca și la sistemul cu acid-D-gluconic, prezentat într-o lucrare precedentă [1].

Soluția acidului D-zaharic, de o molaritate dată, s-a preparat prin trecerea unei soluții de zaharat de calciu peste Amberlit IR 120, forma hidrogen. Titrul soluției s-a verificat potențimetric, prin titrare indirectă.

Concentrațiile soluțiilor și tăria ionică s-au păstrat la fel cu cele de la sistemul cu acidul D-gluconic [1].

S-au efectuat următoarele titrări :

1. Soluția apoasă a acidului D-zaharic s-a titrat cu hidroxid de potasiu.
2. Soluția apoasă a acidului D-zaharic, plus o cantitate cunoscută de bază, s-a titrat cu acid clorhidric.
3. Soluții apoase conținând diferite rapoarte între Ga(III) : H_2ZH_4 , plus un exces cunoscut de bază, au fost titrate cu acid clorhidric.
4. Soluții apoase ce conțineau ioni de galiu și zaharat de potasiu, plus un exces de hidroxid de potasiu, au fost titrate cu acid clorhidric.

b) *Rezultate.* Analog cu sistemele acidului D-gluconic se comportă și cele ale acidului D-zaharic, cu deosebirea că în aceste din urmă cazuri interacțiunea dintre metal și ligand este mai puternică.

Fig. 1 cuprinde curbele de titrare, directă și indirectă (A și B), ale acidului D-zaharic. Din analiza lor rezultă că la titrarea directă se constată un volum de echivalență mai mic decât cele de la titrarea indirectă. Înseamnă că timpul de titrare, în primul caz, a fost insuficient pentru desfacerea lactonei și rezultatul nu poate

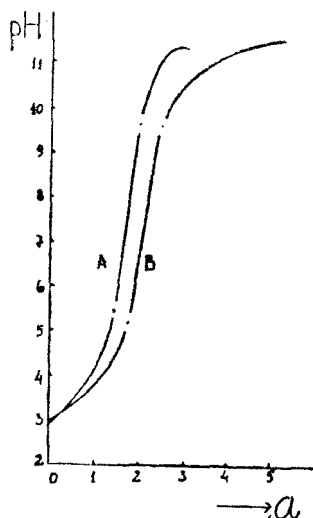


Fig. 1. Titrarea potențio-
metrică a acidului D-zaharic.
A) cu KOH 0,1 M;
B) cu HCl 0,1 M.

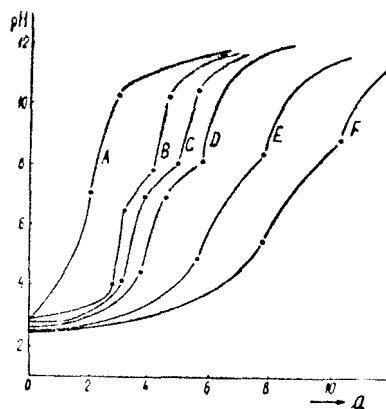


Fig. 2. Titrarea potențio-
metrică a sis-
temului Ga(III) - H_2ZH_4 .
A) H_2ZH_4 ; B) Ga(III); C-F) 1:0,5;
1:1; 1:2; 1:3.

fi luat în considerare. La titrarea indirectă a acidului D-zaharic se consumă exact doi echivalenți de bază pînă la punctul de echivalență, atribuiți celor doi hidrogeni carboxilici.

Pe fig. 2 sînt ilustrate curbele de titrare ale amestecurilor de Ga(III) : H_2ZH_4 , cu următoarele rapoarte molare între componenți : 1 : 0,5, 1 : 1, 1 : 2 și 1 : 3 (fig. 2C, 2D, 2E, 2F). Considerînd curba amestecului echimolar (fig. 2D) se constată două salturi de potențial. La primul salt amestecul se neutralizează cu patru echivalenți de bază, deci același consum ca și la amestecul similar cu acidul D-gluconic. Al doilea salt de potențial, ca urmare a neutralizării a șase protoni, se datorește substituției apei de cristalizare cu grupări OH^- , deci formării hidroxocomplexului.

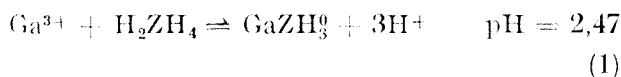
Cu toate fenomenele secundare ce însoțesc pe cele de complexare și în cazul amestecurilor cu rapoarte molare de 1 : 0,5, 1 : 2 și 1 : 3 (fig. 2, C-E-F), aditivitatea orizontală a curbelor se păstrează și alura lor pledează pentru combinația cu raportul de combinare de 1 : 1.

Din așezarea relativă a curbelor potențio-metrică se poate deduce originea ionilor de hidrogen; și în acest caz apare net o deplasare de protoni din molecula ligandului, curbele amestecurilor fiind plasate sub cele ale componenților titrați singuri.

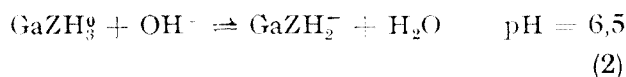
Dacă se titrează amestecuri de galiu și zaharat de potasiu cu diferite proporții între ele, de 1 : 1, 1 : 2 și 1 : 3 (fig. 3, C-D-E), se constată un consum de doi echivalenți de bază pentru toate amestecurile, deci metalul este legat numai la două funcții hidroxilice. Apare și aici, ca și la complexul gluconic, al doilea salt de potențial, drept rezultat al formării hidroxocomplexului.

c) *Determinarea constantelor de echilibru.* Din graficul 2 reiese că la titrarea amestecului de Ga(III) - H_2ZH_4 în raport de 1 : 1 (fig. 2D), la un același pH față de titrarea acidului D-zaharic, avem un consum de trei echivalenți de bază. Deci,

la simpla amestecare a componentilor se pun în libertate trei ioni de hidrogen și reacția de-charge astfel:



Adăugînd hidroxid în continuare avem:



Ecuațiile de bază de la care se pleacă în calculul constantelor de echilibru sînt:

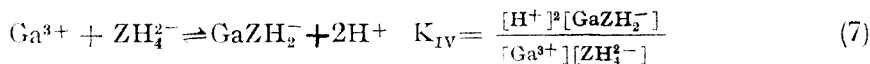
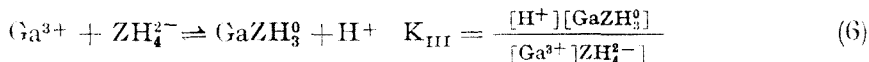
$$C_{\text{Ga}} = [\text{Ga}^{3+}] + [\text{GaOH}^{2+}] + [\text{Ga}(\text{OH})_2^+] + [\text{GaZH}_3^0] + [\text{GaZH}_2^-] \quad (3)$$

$$C_{\text{c}} = [\text{H}_2\text{ZH}_4] + [\text{HZH}_4^-] + [\text{ZH}_4^{2-}] + [\text{GaZH}_3^0] + [\text{GaZH}_2^-] \quad (4)$$

Pentru a calcula echilibrul de mai sus, se utilizează condiția de electroneutralitate a sistemului exprimată prin relația:

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] + 3[\text{Ga}^{3+}] + 2[\text{GaOH}^{2+}] + [\text{Ga}(\text{OH})_2^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}] + [\text{HZH}_4^-] + [\text{ZH}_4^{2-}] + [\text{GaZH}_2^-] \quad (5)$$

Ecuațiile reacțiilor ce au loc și constantele lor de echilibru sînt:



Metoda este analogă cu cea descrisă în lucrările anterioare [1, 2]. Ecuațiile finale de calcul se exprimă astfel:

$$c(a - 1/\alpha') + [\text{H}^+] - \omega \varepsilon c - \frac{\text{H}_2\text{O}}{[\text{H}^+]} = [\text{GaZH}_3^0] (\gamma'' - \omega \varepsilon \beta'' - \beta''/\alpha') \quad (8)$$

$$[\text{Ga}^{3+}] = \varepsilon c - \varepsilon \beta'' [\text{GaZH}_3^0] \quad (9)$$

$$[\text{ZH}_4^{2-}] = \frac{c - \beta'' [\text{GaZH}_3^0]}{\alpha'} \quad (10)$$

în care trebuie să ținem seama, de astă dată, de disocierea acidului D-zaharic în cele două trepte:!

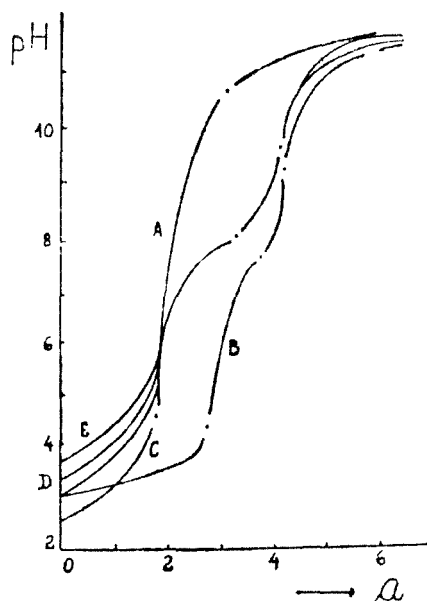
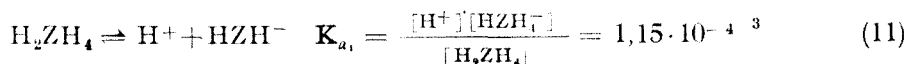
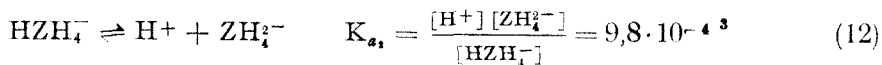


Fig. 13. Titarea potențiometrică a sistemului Ga(III)-K₂ZH₄.
A) K₂ZH₄; B) Ga(III);
C-E) 1:1; 1:2; 1:3.



$$\text{de unde:} \quad \alpha' = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

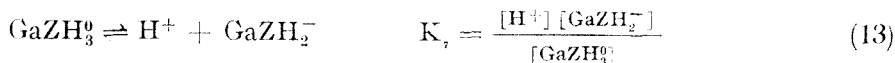
$$\beta''' = 1 + \frac{K_7}{[\text{H}^+]}$$

$$\gamma'' = 3 + \frac{K_4}{[\text{H}^+]}$$

Acestea sînt valabile pentru intervalul de la 0—2 echivalenți de bază consumați la titrare. Peste doi echivalenți se introduc valorile:

$$\beta''' = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_7} \quad \text{și} \quad \gamma''' = 4 + \frac{3[\text{H}^+]}{K_7}$$

Ținînd seama de disocierea complexului electroneutral:



și de necesitatea cunoașterii lui K_7 , pentru aflarea lui K_{III} și K_{IV} , l-am determinat potrivit indicațiilor publicate la sistemele cu acidul D-gluconic [1, 2]. Din reprezentarea grafică cuprinsă în fig. 4, aflăm pe $K_7 = 2,48 \cdot 10^{-2}$ iar cu ajutorul acesteia calculăm constantele de echilibru K_{III} și K_{IV} , ale căror valori sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabel 1

a	pH	GaZH ₃ ⁰ %	GaZH ₂ ⁻ %	Ga ³⁺ %	GaOH ²⁺ %	Ga(OH) ₂ ⁺ %	Total %	K _{III} · 10 ⁻¹	K _{IV} · 10 ⁻⁴
0	2,47	18,02	13,17	47,28	19,53	2,01	100,01	2,470	0,125
0,5	2,58	18,17	17,62	39,70	21,13	2,81	99,97	1,61	4,49
0,8	2,66	18,45	20,87	35,06	22,41	3,58	100,37	1,04	2,57
1,0	2,70	19,35	24,02	31,05	21,74	3,80	99,96	1,18	1,90
1,5	2,75	24,04	33,41	21,98	17,29	3,39	100,11	2,02	2,58
1,8	2,83	23,81	39,85	16,78	15,86	3,75	100,05	1,91	1,69
2,0	2,90	22,78	44,79	13,74	15,26	4,24	100,81	0,84	2,10
2,5	3,00	24,18	59,91	5,51	7,71	2,70	100,08	4,52	1,83
							K medie	1,95	2,45
3,0	3,28	14,58	68,79	3,06	8,15	5,43	100,00		
3,5	3,75	—	40,60	2,35	18,46	36,30	97,71		

Calculînd cantitatea procentuală a fiecărei forme de galiiu legat, hidrolizat și liber și reprezentînd în funcție pe pH, observăm o scădere continuă a concentrației ionilor liberi de galiiu (fig. 5, 4) și o creștere a celor hidrolizați în prima treaptă

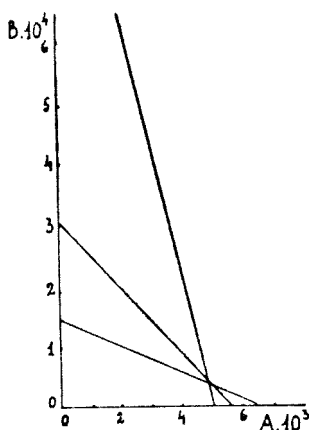


Fig. 4. Determinarea grafică a constantei de disociere K .

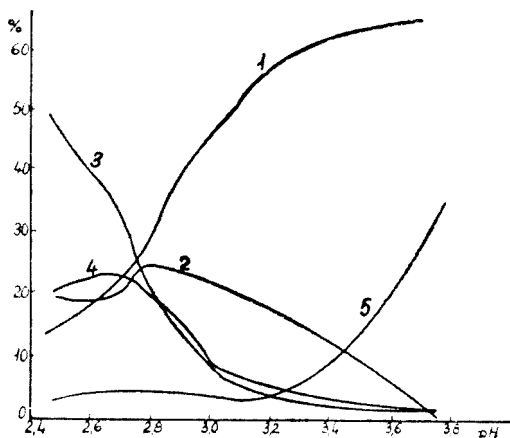


Fig. 5. Variația relativă a galiului liber, hidrolizat și complexat, aflat în soluția sistemului (Ga(III) - H_2ZH_4): 1) $GaZH_2^-$; 2) $GaZH_3^0$; 3) Ga^{3+} ; 4) $GaOH^{2+}$; 5) $Ga(OH)^+$.

(fig. 5, 5) pînă la un $pH = 2,66$, de unde scade apoi spre zero. Galiul hidrolizat în treapta a doua (fig. 5, 6) prezintă o fluctuație între $pH = 2,70 - 2,90$, apoi crește continuu. Complexul electroneutral (fig. 5, 2) atinge concentrația maximă la $pH = 2,75$, începe apoi să scadă, în timp ce anionul complex (fig. 5, 1) crește tot timpul, atingînd la $pH = 3$ aprox. 60%. Adunînd la un pH dat toate aceste cantități procentuale ale formelor libere, hidrolizate și complexate ale galiului, obținem o valoare cuprinsă între 99,96–100,8%. Deci, presupunerile noastre sînt juste.

Studiu conductometric

Măsurătorile de conductibilitate s-au efectuat cu un conductoscop LP, folosind celulă cu electrozi de platină-platină platinată. Volumul total cu care s-a lucrat a fost de 40 ml.

Titrările realizate au fost:

1. Acidul D-zaharic titrat cu hidroxid de potasiu.
2. Componentii (Ga^{3+} , H_2ZH_4) titrați unul cu altul.
3. Componentii amestecați în diferite rapoarte molare, titrați cu bază.
4. Serii izomolare cu clorură de galiu și zaharat de potasiu.

La titrarea acidului D-zaharic 0,01 M cu hidroxid de potasiu 0,1 M, curba de titrare (fig. 6) are tot timpul o alură ascendentă, pînă la consumul de doi echivalenți de bază, unde prezintă un cot, corespunzător substituiri hidrogenilor carboxilici. Datorită disociației, după atingerea echivalenței panta curbei este mai abruptă.

Fig. 7 indică mersul curbei de titrare conductometrică a soluției de clorură de galiu $2 \cdot 10^{-3}$ M cu soluție de zaharat de potasiu $2 \cdot 10^{-2}$ M (fig. 7 A). Pentru explicarea acestei titrări, trebuie să luăm în considerare și măsurătorile de pH (fig.

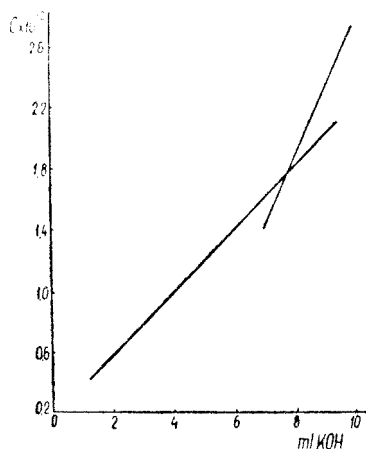


Fig. 6. Titrarea conductometrică a acidului D-zaharic cu KOH 0,1 M.

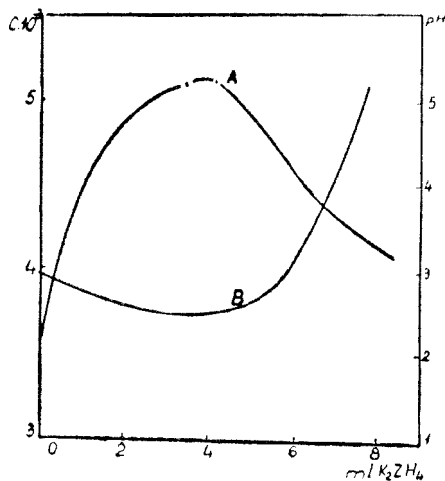


Fig. 7. Titrarea conductometrică a clorurii de galiu cu zaharat de potasiu (A); B) Curba de pH.

7B). Adăugînd zaharat de potasiu la soluția de clorură de galiu, la început se remarcă o creștere a conductibilității electrice (cu maximum la raportul echimolar între componenți) și o scădere a pH-ului. Valoarea pH-ului în acest domeniu rămîne aproape neschimbată, apoi crește. Acești factori dovedesc, fără îndoială, că în sistem are loc un proces generator de complecși și creșterea conductibilității se datorește creșterii concentrației ionilor de hidrogen. Scăderea conductibilității este condiționată de micșorarea numărului de particule prin formarea unui complex electroneutral.

Acest proces începe să apară după atingerea raportului echimolar între componenți. pH-uri constante în acest domeniu se explică prin crearea unui sistem tampon.

Titriind amestecurile de clorură de galiu $2 \cdot 10^{-3}$ M și zaharat de potasiu $2 \cdot 10^{-3}$ M, rapoarte molare de 1:1, 1:2 și 1:3, cu hidroxid de potasiu 0,1 M (fig. 8), conductibilitatea scade la început, avînd minimumul la consumul unui echivalent, apoi crește continuu. În aceste condiții, scăderea și creșterea conductibilității se explică prin formarea complexului și excesul de bază adăugat.

La amestecurile izomolare (fig. 9) de clorură de galiu și zaharat de potasiu, ambele cu o concentrație de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, conductibilitatea atinge valoarea sa maximă la raportul molar între componenți de 1:1, iar curba pH-ului un minim la același raport.

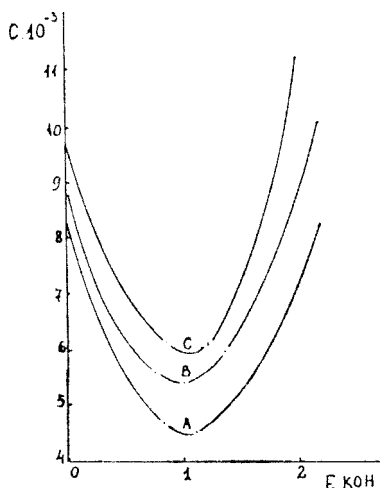


Fig. 8. Titrarea conductometrică a sistemului Ga(III) - K_2ZH_4 - KOH - H_2O . A) 1:1; B) 1:2; C) 1:3.

Concluzii. Prin interacțiunea clorurii de galiu cu acidul D-zaharic și cu zaharatul de potasiu, se formează diverse tipuri de complexe; cu raport echimolar între componenți. Rezultat identic s-a obținut și prin metoda extracției și echilibrului heterogen [4].

Pe tot parcursul titrării aceste specii de combinații complexe se găsesc simultan în soluție, în echilibru, predominând una sau alta dintre ele, în funcție de pH. Alături de speciile complexe, la începutul titrării, coexistă în soluție și ioni de galiu liberi în proporție suficient de mare ($\approx 47\%$), care scad parțial datorită complexării, parțial datorită hidrolizei, pe măsura creșterii pH-ului.

Cea mai stabilă formă este și aici anionul complex, concentrația lui crescând o dată cu creșterea pH-ului. Făcând o comparație cu sistemul Ga^{3+} -acid D-gluconic, constatăm absența cationului complex și o stabilitate mai mare a complexilor zaharici față de cei gluconici.

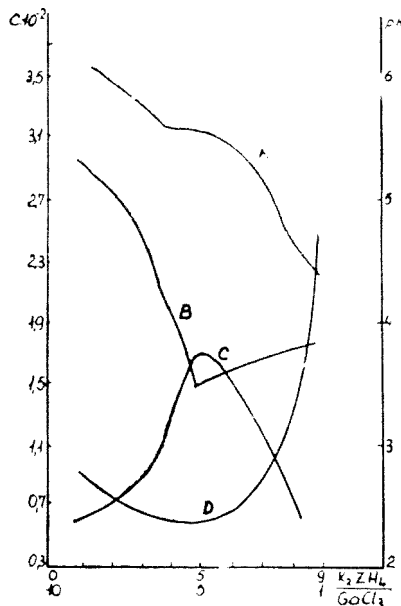


Fig. 9. Conductibilitatea electrică a sistemului $GaCl_3-K_2ZH_6-KOH-H_2O$. A) Suma conductibilității electrice a componentilor; B) Conductibilitatea electrică a sistemului; C) Abaterea de la aditivitate a conductibilității relative a sistemului; D) Curba de pH.

(Intrat în redacție la 13 martie 1971)

BIBLIOGRAFIE

- * Const. Gh. Macarovici și Maria Volușniuc-Birou, Rev. Roum. Chim. (sub tipar).
1. Const. Gh. Macarovici și Eugenia Perțe, Bul. Inst. Politeh. Iași, XVI, 103 (1970).
 2. Eugenia Perțe și Const. Gh. Macarovici, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **15** (1), 23 (1970).
 3. L. A. Mai, Zhur. obshchei Khim. **26**, 3206 (1956).
 4. Const. Gh. Macarovici și Eugenia Perțe, Rev. Roum. Chim., **14**, 1113 (1969).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XVIII)

Потенциометрическое и кондуктометрическое исследование системы $Ga(III) - D -$ сахарная кислота и $Ga(III) -$ сахарат калия

(Резюме)

Авторы исследовали систему $Ga(III) - D$ -сахарная кислота и сахарат калия потенциометрическим и кондуктометрическим методами, а на основе кривой потенциометрического титрования эквивалентной смеси определили постоянные равновесия и диссоциации образованных комплексов.

Установлено, что при взаимодействии хлорида галлия с D-сахарной кислотой и с сахаратом калия образуются соединения различных типов с одним соотношением комбинирования между компонентами: $1 \text{ Ga}^{3+} : 1 \text{ ZH}_4^{-}$, а наиболее устойчивой формой является комплексный анион.

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (XVIII)

Etude potentiométrique et conductométrique du système Ga(III)–acide D-saccharique et Ga(III)-saccharate de potassium

(R é s u m é)

La recherche a porté sur le système Ga(III)-acide D-saccharique et Ga(III)-saccharate de potassium en employant la méthode potentiométrique et conductométrique; d'après la courbe de titrage potentiométrique du mélange équimolaire on a déterminé les constantes d'équilibre et de dissociation des complexes formés.

On a constaté que, par interaction du chlorure de gallium avec l'acide D-saccharique et le saccharate de potassium, il se forme des composés de types différents, avec un seul rapport de combinaison entre les composants, de $1 \text{ Ga}^{3+} : 1 \text{ ZH}_4^{-}$, et que la forme la plus stable est l'anion complexe.

KINETIK UND MECHANISMUS DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN (XXXIX)*

Einige Probleme der Solvation von Komplexverbindungen in alkalischem Medium und die Aqutation des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$ -Ions

CSABA VÁRHELYI, IOAN ZSAKÓ und MARTIN ZSIGMOND

Die Ligandaustauschreaktionen in der inneren Koordinationssphäre der Komplexverbindungen mit Wasser oder Molekülen der anderen Lösungsmitteln wurden häufig Solvolyse-, bzw. Hydrolysereaktionen genannt. Diese Benennung ist inkorrekt, da keine Lyse, sondern eine Austauschreaktion stattfindet. Es ist korrekter, diese Reaktionen Solvations-, bzw. Aqutationsreaktionen zu benennen. ■

Die Aqutationsreaktionen der Komplexverbindungen wurden im allgemeinen in einem weiten Wasserstoffionenkonzentrationsbereiche untersucht. Es wurde bestätigt, dass zum Beispiel im Falle der Kobalt (III)-aminen bei kleineren pH-Werten als 4, d.h. in sauren Bedingungen, die Zugabe von Mineralsäuren die Geschwindigkeit der Aqutation zu- oder abnehmen kann. Wenn die Protonierung der austauschbaren Liganden möglich ist, werden die Geschwindigkeitskonstanten parallel mit der Säurekonzentration zunehmen. So zum Beispiel im Falle der Komplexen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$ [1], $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ [2], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ [3]. In anderen Fällen, bei nichtprotonierbaren Chloro- und Bromo-Komplexen, vermindern sich die Geschwindigkeitskonstanten mit der Zunahme der $[\text{H}^+]$. Die Protonierung eines nichtaustauschbaren Ligandes kann auch ein wesentliches Effekt auf die Aqutationsgeschwindigkeit haben, wie z.B. im Falle der $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Anilin}]^{2+}$, welche mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration eine sehr starke Abnahme der Aqutationsgeschwindigkeit zeigt [4, 5].

Wenn $\text{pH} > 4$, spricht man von basischer Hydrolyse. Diese Nahme ist nicht nur inkorrekt, sondern auch nicht eindeutig, da in basischen Lösungen zwei ganz verschiedene Austauschreaktionen stattfinden können. Die Ligande können gegen Wassermolekülen oder gegen Hydroxyionen ausgetauscht werden. Im ersten Falle handelt es sich um eine Aqutationsreaktion, die zweite Reaktion kann man am besten eine Olationsreaktion zu benennen.

Die Geschwindigkeit der Solvation der Komplexverbindungen ist in einem weiten pH-Bereiche von einer Reihe von Faktoren beeinflusst: a) Natur des Zentralatoms, b) Natur des Ligands, c) Ladung des Komplexes, d) Einfluss der π -Bindungen, e) Elektrische Eigenschaften des Neutralligands, f) Geometrische Isomerie der Komplexverbindungen, g) Natur und Zahl der Chelatringe in der Komplexverbindung, h) Natur der neutralen Ligande und i) Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels.

Es wurde beobachtet, dass die Aqutation der Iridiumkomplexe vom Typ $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ annähernd 1000-mal langsamer als die der analogen Co(III)-Derivate [6] ist. Die Rhodium (III)-Analoge reagieren 10-100-mal schneller als die $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$ -Komplexe [7].

Die saure Aqutation der Co(III) -- und Cr(III)-Verbindungen verläuft mit Geschwindigkeiten gleicher Größenordnung. Die alkalische Aqutation der Chrom(III)-amin-Komplexe, wie z.B. $[\text{Cr}(\text{en})_2$

* XXXVIII. Mitt. Z. Finta, J. Zsakó und Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1743 (1971).

Cl_2^+ findet aber um 10^4 - 10^5 -mal langsamer, als jene der Kobalt(III)-Komplexe statt [8]. Die sehr wenig, zur Verfügung stehende Experimentierdaten bestätigen, dass von den gegen Wassermolekülen austauschbaren Liganden, die Bromidionen ungefähr 3-4 mal schneller reagieren, als die Chloridionen (z.B. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$, $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{X}]^+$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{X}]^{2+}$ [9-11]. Im Falle der Diacido-bis(dimethylglyoximato)-kobaltiate kann man dagegen den schnelleren Austausch der Chloridionen beobachten [12].

Der Einfluss der Ladung der Komplexverbindungen auf die alkalische „Hydrolysen“-geschwindigkeit wurde von Pearson und Basolo [13] im Falle der $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Amin})]^{2+}$ und anderen analogen Verbindungen untersucht. Die Reaktion der zweiwertigen Kationen ist um 200-2 000 -mal langsamer als die der einwertigen Komplexe. Die induktive Effekte der nichtaustauschbaren Ligande wurde im Falle der $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X-Pyridin})\text{Cl}]^{2+}$ mit Alkylsubstituierten Pyridinderivaten, bzw. bei den $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{X Cl}]$ -Komplexen (mit $\text{X} = \text{NCS}, \text{NH}_3$ oder NO_2) untersucht. Es wurde beobachtet, dass ein 20 maler Zunahme der Basizität der Pyridinbasen die Reaktionsgeschwindigkeit um 20-25% vermindert [14]. Im Falle der $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{X Cl}]$ -Komplexe vermindert sich die Austauschgeschwindigkeit des Chlors in der folgenden Reihe: $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NH}_3, \text{NO}_2$. Dieses Phänomen ist mit der Bildung von π -Bindungen, bzw. mit der Verminderung der elektrischen Co-Cl Abstossung erklärlich [15].

Von den geometrischen isomeren $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XY}]$ -Komplexen — mit der Ausnahme der $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^{2+}$ — reagieren die cis-Isomere viel schneller als die trans-Modifikationen [13]. Diese Erscheinung wurde in einigen Fällen mit Hilfe der Bildung der π -Bindungen erörtert. Pearson und Mitarbeiter [16] haben beobachtet, dass die basische Aqation in Anwesenheit von Chelatringen in der Kobalt(III)-amin-Verbindungen begünstigt und die saure Aqation verhindert wird. Die Grösse der Chelatringe, die Isomerie der Neutralliganden (z.B. $[\text{Co}(\text{AA})_2\text{X}_2]$: AA = mezo-2,3-Diaminobutan, dl-2,3-Diaminobutan, meso-1,2-Diphenyläthylendiamin und 1-1,2-Diphenyläthylendiamin [17]), die Dimensionen der Neutralligande (AA = $\text{H}_2\text{N-C}(\text{R})_2\text{-C}(\text{R})_2\text{-NH}_2$; R = CH_3 oder H [18]) üben einen erheblichen Einfluss auf die saure und basische Aqationsgeschwindigkeit der $[\text{Co}(\text{AA})_2\text{Cl}_2]$ -Chelate. Z.B. die N-Alkylierung vergrössert die alkalische Aqationsgeschwindigkeit. Diese sterische Effekte wurden aber bis jetzt nur in seltenen Fällen untersucht.

Die Reaktion des Hydroxyl-Ions mit Kobalt(III)-Komplexen zeigt erhebliche Abweichung von jene der analogen Rhodium(III)- und Chrom(III)-Komplexverbindungen. Die Olation der Kobalt(III)-Komplexe findet mit einer von 10^5 — 10^6 -mal grösserer Geschwindigkeit als die saure Aqation statt [19]. Im Falle der Rhodium(III)- und Chrom(III)-Verbindungen haben die Olations- und die sauren Aqationsgeschwindigkeitskonstante annähernd die gleiche Gröszenordnung. Das Hydroxyl-Ion zeigt keine erhebliche Nukleophilität gegen die Komplexe der letztgenannten Metalle [20-22]. Die basische Aqation und Olation der Kobalt(III)-Komplexe ist sehr oft von stereochemischen Änderungen verfolgt. Geometrische Umlagerungen treten seltener bei den analogen Chrom(III)- und Rhodium(III)-Derivaten auf [21,22].

Ausser den obenerwähnten Verbindungen wurde die basische „Hydrolyse“ anderer Acidopentamin-Komplexe des Rhodiums, wie $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{OCOR})]^{2+}$ ($\text{RCOO} = \text{Formiat}, \text{Acetat}, \text{usw.}$ [23], bzw. $[\text{Rh}(\text{en})_2(\text{Methylamin})\text{Cl}]^{2+}$ [24] untersucht.

Chan und Hui [25] haben eine Vergleichsuntersuchung über die basische Solvation und Olation der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}$ und Cl) in verschiedenen Alkohol-Wasser-Mischungen durchgeführt. Ihre Bemerkungen über den Mechanismus dieser Reaktion ist nicht widerspruchsfrei. Es ist bemerkenswert, dass die basische „Hydrolysen“-geschwindigkeit der $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ -Derivate, im Gegensatz zu den analogen Kobalt(III)-Komplexen, in der Reihe: $\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ zunimmt [26-28]. Von den Kobalt(III)-Komplexen wurden zuerst die klassischen Monoacido-pentammine: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{Amin})]^{2+}$ mit $\text{X} = \text{Halogen-Ion}$ in Anwesenheit von Alkalihydroxide oder von Pufferlösungen ($\text{pH} > 4$) kinetisch untersucht ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ [29,30], $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClR-NH}_2]^{2+}$ (R = H, Methyl, Äthyl, OH [31,32,33], Methoxy-äthyl-amin, 3-Methoxy-propylamin [34], R = Anilin, p-Toluidin [35]). Die sehr empfindliche spektrophotometrische Messungen ermöglichten auch die Verfolgung der „Hydrolyse“ der folgenden Komplexe in basischem Medium: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OCO.R})]^{2+}$ mit $\text{HOCO.R} = \text{Essigsäure}, \text{Propionsäure}, \text{Isobuttersäure}, \text{Mono- und Dichloressigsäure}$ [36,37], Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure [38], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^{2+}$ [39], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^{2+}$ [40], $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OCOR})_2]^{2+}$ (R = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Alkenyl) [41,42,43,44]. Die spektrophotometrische, Mass-spektrometrische und O^{18} -Untersuchungen bestätigen, dass die Aufspaltung der Co-O-Bindung die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist. Die basische „Hydrolyse“ der $[\text{Co}(\text{en})_2\text{PO}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]^{2+}$ wurde mit P^{32} -Messtechnik verfolgt [45,46].

Poon und Tobe [47-49] haben das kinetische Verhalten des Tetradentaten Chelates: $[\text{Co}(\text{Cyclam})\text{Cl}_2]^{2+}$ (trans und cis) mit jenem des analogen $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ -Komplexes in alkalischem Milieu verglichen (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecan)

Das alkalische Medium, insbesondere bei höheren Temperaturen, begünstigt die Disproportionierung, Racemisierung, und auch die Zersetzung der Kobalt (III)-amin-Verbindungen. Dieses Phänomen muss man in präparativen Arbeiten in Betracht zu nehmen [50].

Auf Grund des sehr starken nukleophilen Charakters des Hydroxyl-Ions haben Ingold und Mitarbeiter [51] für die Olationsreaktionen einen S_N2 Mechanismus angenommen.

Die Reaktion:



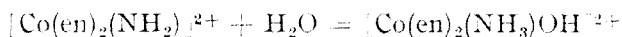
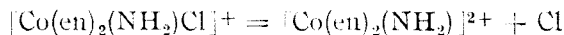
ist von erster Ordnung bezüglich der Komplex-Ion Konzentration, bzw. der OH^- .

Nach Basolo und Pearson [52] findet die basische Hydrolysenreaktion in drei Stufenfolgen statt:

In der ersten Stufe zieht sich eine Deprotonierung eines nichtaustauschbaren Ligandes voll:



Nach dieser zum Gleichgewicht führender Reaktion folgt eine schnelle Abspaltung des Chlorid-Ions von dem Zwischenprodukt und endlich eine Wasseraddition:



Dieser Mechanismus wurde als unimolekulare, nukleophile Substitutionsreaktion mit konjugierten Basis: S_N1CB gezeichnet. Die Geschwindigkeit ist von der unimolekularen Abspaltung des Ligandes von der konjugierten Basis des originalen Komplexes bestimmt. Auf Grund des Mechanismus ist diese Reaktion mehr eine Aquation als eine Olation, als ob das Endprodukt ein Hydroxo-Komplex ist.

Ein dritter Mechanismus für die Olation der Komplexverbindungen wurde von Gillard [53] vorgeschlagen. Nach Gillard spielen sämtliche Elektronübergangsvorgänge von Hydroxyl-Ion zum Kobalt-Zentralatom in der Olation eine wichtige Rolle. Ein analoger, allgemeiner Mechanismus ist auch für die Substitutionsreaktionen des Kobalts (III) mit reduzierenden Anionen möglich.

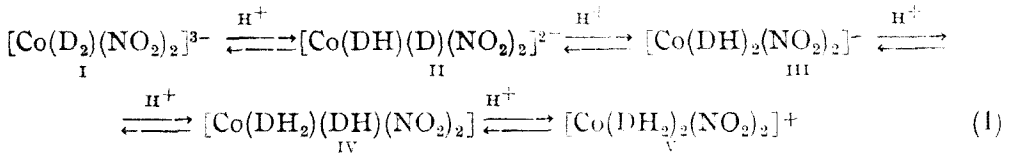
Die oben erwähnten Mechanismen für die Olation und Aquation der Komplexverbindungen sind nicht allgemeingültig. Die Explikation der kinetischen Daten ist sehr oft nicht widerspruchsfrei.

Was die Solvationskinetik der Nitro-Komplexe der Übergangsmetalle betrifft, es wurden nur einige Arbeiten bezüglich der sauren Aquation des $[Cr(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ [54], $[Pt(A)_2(NO_2)_2]$ ($A = NH_3, Py$) [55], $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ [3], $[Co(A)_4(NO_2)_2]^+$ ($A = NH_3, 1/2 en, Cyclam$) [56] und $[Co(Dyp)_2(NO_2)_2]^+$ [57] veröffentlicht.

Die basische Aquation der Nitro-Komplexe wurde nur im Falle des $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ [58], $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ und $[Co(en)_2(NO_2)(NH_3)]^{2+}$ [59], $[Co(en)(NO_2)_4]^-$ [60], bzw. $[Co(acac)_2(NO_2)_2]^-$ [61] der Gegenstand der kinetischen Untersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten des $[Co(DH)_2(NO_2)_2]^-$ -Ions in alkalischen wässrigen Lösungen untersucht ($DH_2 = Dimethylglyoxim$). Wie

aus unserer früheren Arbeit [62] hervorgeht, gibt es vier konsekutive protolytische Gleichgewichte von fünf Komplexpartikeln in wässrigen Lösungen, nämlich:

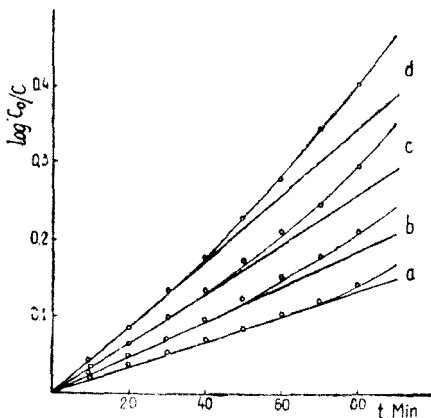


Die $\text{H[Co(DH)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}$ Komplexsäure ist eine mittelstarke Säure. Die Aequationskinetik dieser Säure wurde in unserer vorhergehenden Arbeit [63] in sauren Bedingungen untersucht. In den untersuchten Lösungen von pH zwischen 1 und 3 ist die Säure der Form IV. vorhanden. Die Aequationsgeschwindigkeit dieser Form nimmt mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration stark zu, was durch ein anderes protolytisches Vorgleichgewicht (die Protonierung einer Nitrogruppe) erklärlich ist. Die parallele Aequation der Formen IV und $\text{[Co(DH)}_2\text{(DH)(NO}_2\text{)}_2\text{(NO}_2\text{H)]}$ findet statt. Die Protonierung der Nitrogruppe erniedrigt die Aktivierungsenergie der Aequation.

Im Natriumsalze der Komplexsäure und in ihren wässrigen Lösungen ist das Komplexanion der Form III vorhanden. In alkalischen Lösungen muss man auch das Gleichgewicht zwischen die Formen II und III berücksichtigen. Um dieses Gleichgewicht zu untersuchen, haben wir das Natriumsalz mit Natriumhydroxyd potentiometrisch titriert. (Es wurde eine Glaselektrode benützt). Das Salz verbraucht ein Äquivalent der Basis und aus die gemessene pH-Werte kann man die Aziditätskonstante der Form III berechnen. Aus den Ergebnissen der potentiometrischen Titrierung von 10^{-3} M Lösungen des Natriumsalzes mit NaOH erhielten wir bei 25°C für die Säuredissoziationskonstante der Form III:

$$K = (6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \quad (2)$$

Für dieselbe Konstante erhielten Birk und Mitarbeiter [64] $K = 1,5 \cdot 10^{-12}$, aus spektrophotometrischen Messungen, bzw. $K = 1,3 \cdot 10^{-12}$ aus kinetischen Messungen mit Hilfe der Temperatursprungmethode. Da die Angaben von Birk und Mitarbeiter beziehen sich auf 15°C und auf eine Ionenstärke von $J=0,1$ M, kann man unseren Wert mit den vorigen übereinstimmend zu betrachten.



A b b. 1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei 40°C . Konzentration des NaOH: a — $1,85 \cdot 10^{-2}$; b — $3,71 \cdot 10^{-2}$; c — $6,49 \cdot 10^{-2}$; d — $13,9 \cdot 10^{-2}$ M.

Die Aequationskinetik des $\text{Na[Co(DH)}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{]}$ wurde in wässrigen Lösungen von einer Ionenstärke von $J = 1$ M bei $20, 25, 30, 35$ und 40°C verfolgt. Die Konzentration des Komplexsalzes wurde von der Grössenordnung 10^{-3} M und die Konzentration des Natriumhydroxyds änderte sich zwischen ungefähr 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-2}$ M. Die Konzentration der durch Aequation freigewordenen Salpêtriger Säure wurde kolorimetrisch als Funktion der Zeit bestimmt. Die graphische Darstellung von $\log c_0/c$ gegen die Zeit zeigte eine gute Linearität, welche für eine Reaktion scheinbar erster Ordnung spricht. Auf höheren Temperaturen und in Anwesenheit von grösseren Mengen

von Natriumhydroxid beobachtet man positive Abweichungen von der Linearität, wie aus der Abb. 1. ersichtlich ist. Diese Abweichungen treten infolge des Austausches auch der zweiten Nitrogruppe auf, aber sie sind besonders bei niedrigeren Temperaturen und bei kleineren Hydroxylionkonzentrationen so klein, dass man keine Geschwindigkeitskonstante für diese zweite Stufe der Aquation aus den experimentellen Angaben berechnen kann.

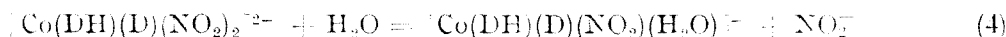
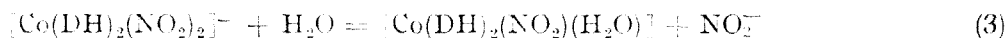
Aus der Neigung der $\log c_0/c - t$ Geraden, bzw. ihrer Nullzeit Tangenten haben wir die Geschwindigkeitskonstanten der Aquation für die untersuchte Temperaturen und Hydroxylionkonzentrationen berechnet. Die erhaltene Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

 Globale Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Aquation des $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ ($k \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$) für verschiedene Hydroxylionkonzentrationen

$\text{OH}^- \cdot 10^5$	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
0,93	—	—	—	2,29	3,45
1,85	0,95	1,62	2,48	3,65	6,17
2,78	1,15	1,90	3,25	4,87	7,88
3,71	1,24	2,21	3,81	5,60	9,08
4,64	1,35	2,32	4,10	6,25	10,7
6,49	—	2,60	4,67	7,18	12,3
9,27	1,48	2,87	5,00	8,15	14,2
13,9	1,67	2,95	5,52	9,03	16,0
18,5	1,67	3,15	5,81	—	—

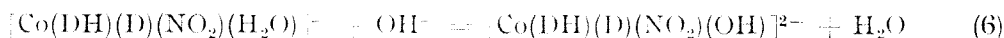
Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Hydroxylionkonzentration zu. Diese Zunahme ist aber nicht linear und die Geschwindigkeitskonstanten nähern sich zu einem Grenzwert an. Diese Änderung ist für ein Vorgleichgewicht charakteristisch und man kann annehmen, dass die Reaktion keine Olation, sondern die parallele Aquation der Formen II und III ist. Diese Aquationsreaktionen sind die folgende:



Nach dieser Scheme muss ein NO_2^{-} -Ion in Reaktion (3) aus einem einwertigen — und in Reaktion (4) aus einem zweiwertigen Anion austreten. Aus rein elektrostatischem Standpunkt ist es leicht verständlich, dass Reaktion (4) eine kleinere Aktivierungsenergie als Reaktion (3) benötigt. Die Erhöhung der Hydroxylionkonzentration verschiebt das Gleichgewicht in der Richtung der Form II und erhöht das Gewicht der Reaktion (4). Das ist in vollständiger Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zunahme der Hydroxylionkonzentration.

Nach Angaben von Palade und Ablöv [65] ist die Komplexverbindung $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ eine schwache Säure mit einer Aciditätskonstante von $2,28 \cdot 10^{-8}$ (25°C). Folglich ist die Säure in alkalischen Lösungen in ionisierter Form

vorhanden und können nach den Reaktionen (3) und (4) die folgende sehr schnelle protolytische Reaktionen angenommen werden:



So, sind die entsprechende Hydroxokomplexe die Endprodukte. Die Nitro-Gruppe ist aber nicht gegen Hydroxo-Gruppe direkt ausgetauscht. Die erste Stufe der Reaktion ist also eine Aqutation und nicht eine Olation.

Experimenteller Teil

$\text{Na}_2\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2$ wurde nach der früher beschriebenen Methode [66] dargestellt.

Kinetische Messungen. Die abgewogene $\text{Na}_2\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2$ Proben wurden in auf die Arbeitstemperatur vorerhitzter wässriger Lösung von NaOH und NaNO_2 aufgelöst. Das Lösungsmittel enthielt die zur Verwirklichung der gewünschten Alkalinität und Ionenstärke (1 M) nötige Menge von NaOH und NaNO_2 . Die erhaltenen Lösungen wurden in einem Ultrathermostat bei der Arbeitstemperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ\text{C}$ antbewahrt. Es wurden von Zeit zu Zeit je 2 ml Proben ausgenommen und in eine eisgekühlte saure Sulphanylsäure-Lösung hineingeführt. (Diese Lösung enthielt 2 ml 10^{-2} M Sulphanylsäure und etwas Perchlorsäure, die die Neutralisierung von NaOH und die saure Reaktion des Mediums versichert.) Diese Mischung wurde 5 Minuten bei 0 C behalten um den vollständigen Ablauf der Diazotierung zu versichern. Dann wurde mit 2 ml 10^{-2} M α -Naphthylamin versetzt und mit gesättigter Boraxlösung auf 50 ml verdünnt [67]. Nach 2 Minuten wurde die Extinktion der Lösung mit Hilfe eines Blaufilters (Absorptionsmaximum bei 420 nm) gemessen. Die entsprechende Konzentrationswerte wurden mit einer Eichkurve ermittelt.

(Eingegangen am 23. März 1971)

LITERATUR

1. A. V. Lamb und K. J. Mysels, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 468 (1945).
2. F. Basolo, W. R. Matoush und R. C. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4883 (1956).
3. A. D. Harris, R. Stewart, D. Hendrickson und W. L. Jolly, J. Inorg. Chem. (Washington), **6**, 1052 (1967).
4. A. Nanda, J. Inorg. Chem. (Washington), **8**, 104 (1969).
5. S. C. Chan und O. W. Lau, Austral. J. Chem., **22**, 1851 (1969).
6. A. V. Lamb und I. F. Fairhall, J. Amer. Chem. Soc., **45**, 378 (1923).
7. A. V. Lamb, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 699 (1939).
8. R. G. Pearson, R. A. Munson und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 504 (1958).
9. C. K. Ingold, R. S. Nyholm und M. L. Tobe, J. Chem. Soc. **1956**, 1691.
10. R. S. Nyholm und M. L. Tobe, J. Chem. Soc., **1956**, 1707.
11. R. G. Pearson, C. R. Boston und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3 089 (1953).
12. Z. Finta, J. Zsakó und Cs. Várhegyi, Z. phys. Chem. (Leipzig), **242**, 200 (1969).
13. R. G. Pearson und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4 878 (1956).
14. F. Basolo, J. G. Bergmann, K. E. Meeker und R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2 676 (1956).
15. S. sperger und C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1956**, 2 862
16. R. G. Pearson, C. R. Boston und F. Basolo, J. Phys. Chem., **59**, 304 (1955).
17. R. G. Pearson, C. R. Boston und F. J. Am. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3 089 (1953).
18. R. G. Pearson, P. M. Henry und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5 379 (1957).
19. F. Basolo und R. G. Pearson, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **3**, 12 (1961).
20. S. A. Johnson, F. Basolo und R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1741 (1963).
21. J. O. Edwards und R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 16 (1962).
22. D. C. Olson und C. S. Garner, J. Inorg. Chem. (Washington), **2**, 558 (1963).
23. F. Monacelli, J. Inorg. Nuclear Chem., **29**, 1079 (1967).
24. A. Panunzi und F. Basolo, Inorg. Chim. Acta, **1**, 223 (1967).
25. S. C. Chan und K. Y. Hui, J. Chem. Soc., **A**, **1968**, 1741.

26. G. C. Lalor und G. W. Bushnell, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1968**, 2520.
27. G. W. Bushnell, G. C. Lalor und E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 719.
28. S. C. Chan, *Austral. J. Chem.*, **20**, 61, (1967).
29. D. A. Buckingham, J. J. Olsen und A. M. Sargeson, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 174 (1968).
30. G. W. Bushnell und G. C. Lalor, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **30**, 219 (1968).
31. S. C. Chan und F. Leh, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 8-th, (Vienna), **1964**, S. 298.
32. S. C. Chan und F. Leh, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 128.
33. S. C. Chan und F. Leh, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 126.
34. S. C. Chan und F. Leh, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1968**, 1079.
35. V. D. Panasyuk, I. G. Reiter und N. G. Maiboroda, *Ukrain. khim. Zhur.*, **33**, 9 (1967).
36. W. E. Jones und J. D. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 1481.
37. N. S. Angerman und R. B. Jordan, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 379 (1967).
38. N. S. Angerman und R. B. Jordan, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 1376 (1967).
39. D. Banerjee und T. P. Das Gupta, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 8-th, (Vienna), **1964**, S. 427.
40. L. L. Po und R. B. Jordan, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 526 (1968).
41. V. Caglioti und G. Illuminati, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 8-th, (Vienna), **1964**, S. 293.
42. V. Carunchio, G. Illuminati und F. Maspero, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 2693 (1966).
43. G. Illuminati und P. Monacelli, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 1265 (1967).
44. V. Carunchio, G. Illuminati und G. Ortaggi, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 2168 (1967).
45. S. F. Lincoln und D. R. Stranks, *Austral. J. Chem.*, **31**, 37 (1968).
46. S. F. Lincoln und D. R. Stranks, *Austral. J. Chem.*, **31**, 1733 (1968).
47. C. K. Poon und M. L. Tobe, *Chem. Commun.*, **1968**, 156.
48. C. K. Poon und M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1967**, 2069.
49. C. K. Poon und M. L. Tobe, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 2398 (1968).
50. G. C. Lalor und J. Lang, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5620.
51. C. Ingold, R. S. Nyholm und M. L. Tobe, *Nature*, **187**, 477 (1960).
52. F. Basolo und R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, John Wiley, New-York, 1958.
53. R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1967**, 917.
54. V. Holba, *Chem. Zvesti*, **22**, 81 (1968).
55. P. J. Staples und A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1969**, 1058.
56. P. D. Gosse und P. J. Staples, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 1443 (1969).
57. U. D. Gonwalk und A. McAuley, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1967**, 1796.
58. D. Banerjee, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 2795 (1967).
59. J. B. Clark, K. A. Pilkington und P. J. Staples, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 153.
60. S. C. Chan und P. J. Leung, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1967**, 2089.
61. B. P. Cotsoradis und R. D. Archer, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 800 (1967).
62. J. Zsakó, Z. Finta und Cs. Várhelyi, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14**, (2) 145 (1969).
63. J. Zsakó, Z. Finta und Cs. Várhelyi, *Proc. 3-rd Symposium Coord. Chem. Debrecen (Hungary)*, **1970**, Vol. I, S. 333.
64. J. P. Birk, P. Boon-Chock und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6959 (1968).
65. W. Palade und A. V. Ablov, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1698 (1970).
66. L. A. Cugaev, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **41**, 2226 (1908).
67. K. A. Pilkington und P. J. Staples, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 1029 (1967).

CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢIILOR DE SUBSTITUŢIE LA COMPLECŞI (XXXIX)
Unele probleme ale solvaţiei combinaţiilor complexe în mediul bazic şi acvaţia ionului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$

(R e z u m a t)

Pentru reacţiile de schimb de ligand care duc la substituţia unui ligand cu o moleculă de solvent se propune să se folosească termenul de solvaţie, respectiv acvaţie în locul termenilor de solvoliză şi hidroliză, iar procesul în care ligandul este substituit direct cu un ion de OH^- să fie numit

olație. Pe baza literaturii se trec în revistă rezultatele studiilor făcute în legătură cu acvația complexilor în mediul bazic și unele mecanisme propuse pentru acestea.

Se studiază comportarea sării complexe $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ în soluții apoase bazice. Se determină pe cale potențiometrică constanta de aciditate a formei III a ionului complex. Se măsoară constanta de viteză a acvației în mediu bazic la diferite temperaturi. Pe baza dependenței constantelor de viteză de bazicitatea mediului se ajunge la concluzia că în condițiile de lucru are loc acvația paralelă a formelor II și III, primul proces având o energie de activare mai mică decât ultimul. Acvația este urmată de o reacție protolitică rapidă care duce la transformarea acvo-complexului într-un hidroxocomplex.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XXXIX)

Некоторые вопросы сольватации комплексных соединений в щелочной среде и аквация иона $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$

(Резюме)

Для реакций обмена лигандами, приводящих к замещению лиганда молекулой растворителя, авторы предлагают использование термина сольватация, соответственно аквация, вместо терминов сольволиз и гидролиз, а для процесса, в котором лиганд непосредственно замещен ионом OH^- , они предлагают термин оляция. На основе данных литературы обзревуются результаты исследований, касающихся аквации комплексов в щелочной среде и некоторых механизмов, предложенных для них.

Изучается поведение комплексной соли $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ в щелочных водных растворах. Определяется потенциометрически константа кислотности формы III комплексного иона. Измеряется константа скорости аквации в щелочной среде при различных температурах. На основе зависимости констант скорости от щелочности среды, авторы приходят к выводу, что в рабочих условиях имеет место параллельная аквация форм II и III, причём первый процесс имеет меньшую энергию активации чем последний. Аквация сопровождается быстрой протолитической реакцией, приводящей к превращению аквокомплекса в гидроксокомплекс.

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

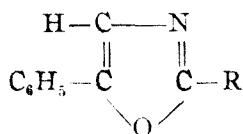
Scindarea oxidativă a ciclului oxazolidonic-(4) 2,5-disubstituit

MARIA IONESCU și CLARA MAKKAY

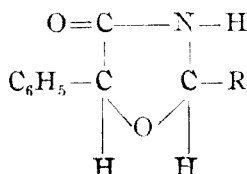
Ciclul oxazolidonic-(4) substituit în 2,5 respectiv în 2, 4, 5 este sensibil față de agenții oxidanți, astfel 2,5 difeniloxazolul se oxidează cu KMnO_4 în mediu acid, la temperatura ambiantă și rezultă două molecule de acid benzoic iar 2-metil-4-fenil-oxazolul formează în aceste condiții un amestec de acid acetic și acid benzoic [2].

Oxidarea 2,5-difeniloxazolului, sub acțiunea anhidridei cromice în acid acetic glacial, se oprește la formarea fenilglioxilbenzamidei [3].

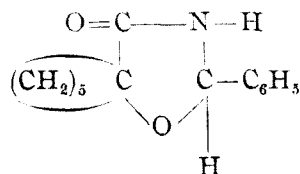
Considerând necesar a se cunoaște stabilitatea la oxidare a ciclului oxazolidonic-(4) am efectuat un studiu comparativ asupra comportării oxazolilor 2,5-disubstituiți I—IV și a oxazolidonelor-(4) V—X, sintetizate anterior [3, 4, 5, 6, 7], sub acțiunea KMnO_4 , CrO_3 , H_2O_2 și a acidului perbenzoic.



I—IV



V—IX



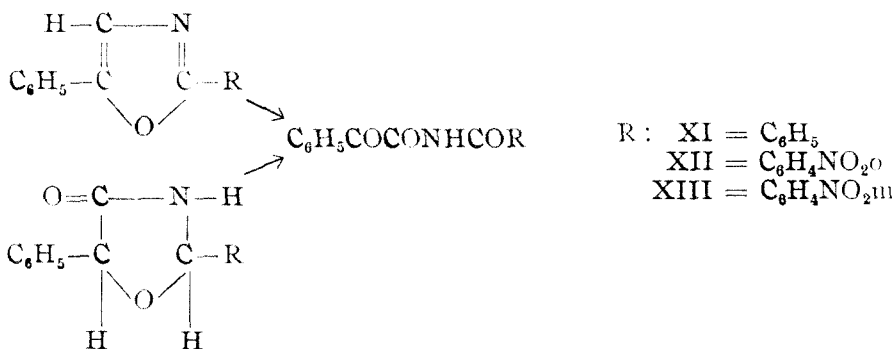
X

R	: I, V	≡ C_6H_5
	II, VI	≡ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
	III, VII	≡ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{m}$
	IV, VIII	≡ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{p}$
R, H	: IX	≡ $(\text{CH}_2)_5$

* Nota IX vezi cit. [1].

Astfel în timp ce oxazolii I—IV, la temperatura ambiantă, atât în mediu bazic, dar acid, în prezența KMnO_4 formează acizii aromatici corespunzători radicalilor din pozițiile 2 și 5 ale heterociclului, oxazolidonele V—X numai în mediu bazic se comportă similar, oxidarea lor în mediu acid necesitând temperatură ridicată (100°C) și un timp mai îndelungat.

Anhidrida cramică în mediu acid, la temperatura camerei, oxidează mai puțin energic, nu numai ciclul oxazolic, ci și pe cel oxazolidonic-(4), obținându-se fenilgloxilbenzamide (XI, XII, XIII):



În schimb în aceleași condiții de la 2(p-nitrofenil)-5-feniloxazolul (IV) și oxazolidona (VIII) se formează acizii aromatici, oxidarea mai avansată datorându-se efectelor produse de gruparea nitro- situată în para la nucleul fenilic din 2.

Spirooxazolidonele (IX și X) se oxidează de asemenea mai energic, dar nu am putut izola decât acid benzoic, căci substituentul cicloalcanic se degradează oxidativ.

Oxazolii I—IV rezistă la temperatura camerei la acțiunea perhidrolului în mediu de acid acetic glacial, iar la fierbere are loc scindarea ciclului oxazolic în funcție de substituentul din poziția 2. Astfel I duce la formarea a două molecule de acid benzoic, II suferă o oxidare parțială rezultând acid benzoic, însă concomitent se formează și o nitrobenzamidă ceea ce arată că are loc și o reacție hidrolitică; III și IV se recuperează cantitativ.

Oxazolidonele-(4) V—X rezistă acțiunii perhidrolului în acid acetic glacial la temperatura de 20° , ca și la fierbere timp de o oră. Prin fierbere mai îndelungată ciclul oxazolidonic se scindează hidrolitic [8].

Acidul perbenzoic nu acționează asupra oxazolilor și oxazolidonelor luate în studiu.

Am putut constata că în unele cazuri comportarea față de agenții oxidanți este analogă, iar în altele ciclul oxazolidonic manifestă o stabilitate mai mare decât cel oxazolic. Producții finali formați în urma oxidării sînt determinați de natura substituenților greșiți în pozițiile 2 și 5 la heterociclu.

Partea experimentală și discuții

Oxidare cu KMnO_4 . a) În mediu bazic. 1 g oxazol I—IV, respectiv oxazolidonă —(4) V—X se tratează cu 50 ml NaOH 20% și se adaugă 1,8 g KMnO_4 dizolvant în 150 ml apă. După un repaos de 2 ore la temperatura ambiantă, soluția verde se acidulează, se extrage cu benzen, obținind prin evaporarea benzenului acid benzoic, care după o recristalizare din apă se topește la $121-122^\circ$. Randament aproximativ cantitativ.

Soluția brună, acidă, rămasă după extragere se concentrează pînă la jumătate pe baia de apă, se extrage cu eter. Rezidul obținut după îndepărtarea eterului se purifică prin recristalizare și se identifică luînd punctul de topire în amestec cu acidul nitrobenzoic corespunzător. Menționăm că la oxazolidone IX și X produsul derivat de la carbonul spiranic nu s-a putut identifica.

b) În mediu acid la temperatură ambiantă. Oxazolii I-IV (1 g) se tratează la rece cu o soluție de 1,6 g KMnO_4 în 300 ml apă, acidulată cu 50 ml H_2SO_4 10%. După un repaos de o oră precipitatul se filtrează și se spală cu apă fierbinte. Cu această apă se unește filtratul și se prelucrează ca la punctul a).

c) În mediu acid la cald. 1 g oxazolidonă-(4) V-X se fierbe timp de 1,5-2 ore cu 100 ml KMnO_4 4% în H_2SO_4 10%. Se filtrează fierbinte, din soluție prin răcire se depun cca 0,4-0,45 g acid benzoic, care se identifică prin punctul de topire. Soluția obținută după filtrare se extrage cu eter. După îndepărtarea eterului rezidul se purifică și se identifică prin punctul de topire în amestec cu acidul nitrobenzoic corespunzător.

Oxidare cu CrO_3 . a) 1 g V se disolvă la cald în 10 ml acid acetic glacial, după răcire la 40° se tratează cu 4 g CrO_3 disolvat în 10 ml acid acetic glacial. După încălzire 10 minute pe baia de apă se toarnă în 200 ml apă. Precipitatul se filtrează și se spală cu apă, se obțin 0,75 g substanță cu p.t. 141° (benzen). Substanța nu dă depresiune la punctul de topire în amestec cu fenilgloxilbenzamidă (XI) obținută prin oxidarea analogă a oxazolului I [3].

b) 0,5 g II respectiv VI se disolvă în 20 ml acid acetic glacial și se tratează cu 2 g CrO_3 disolvat în 5 ml acid acetic glacial. Se lasă la temperatura ambiantă timp de 20 min. și se toarnă în 300 ml apă. A doua zi se filtrează, se recristalizează din alcool apos (1:1). Se obțin 0,4 g cristale albe de fenilgloxil-o-nitro-benzamidă (XII) cu p.t. 151°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (298,2)	Calculat	N	9,39
	Găsit	N	9,77

0,2 g din produsul oxidat se fierbe cu 10 ml KOH 10% pînă la încetarea degajării amoniacului (cca 2 ore). Soluția răcită după acidulare se extrage cu benzen. Rezidul obținut după evaporarea benzenui se recristalizează din apă, obținindu-se 0,1 g acid o-nitrobenzoic cu p.t. 145°.

Calculat	C	50,30	H	3,02	N	8,38
	Găsit	C	50,82	H	3,19	N

c) 1 g III respectiv VII se procedează ca la punctul b), cristalele de fenilgloxil-m-nitrobenzamidă (XIII) obținute (0,9 g) se recristalizează din acid acetic, p.t. 168°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (298,2)	Calculat	C	60,40	H	3,39	N	9,39
	Găsit	C	60,40	H	3,42	N	9,33

0,2 g din produsul oxidat se tratează ca la punctul b), se obține 0,1 g acid m-nitrobenzoic cu p.t. 140°.

d) 1 g IV respectiv VIII se disolvă la cald în 10 ml acid acetic glacial fierbinte. După răcire la 40° se adaugă 5 g CrO_3 disolvat în 10 ml acid acetic glacial. Se fierbe amestecul timp de o oră. După răcire se diluează cu 500 ml apă, se extrage cu eter. După evaporarea eterului se obțin 0,5 g acid p-nitrobenzoic cu p.t. 242° (apă). Soluția rămasă după extragere se evaporă la sec, pe baia de apă. Rezidul se recristalizează din apă cu cărbune, se obțin 0,3-0,35 g cu p.t. 122°. Nu dă depresiune în amestec cu acid benzoic.

e) 1 g IX respectiv X se lucrează ca la punctul b). Soluția obținută după diluarea amestecului de reacție cu apă se extrage cu benzen. După îndepărtarea benzenui se obțin 0,4 g acid benzoic (apă) cu p.t. 122°.

Oxidare cu H_2O_2 30%. a) 0,5 g I se încălzește pe baia de apă timp de 2 ore cu un amestec de 10 ml H_2O_2 și 10 ml acid acetic glacial. După răcire soluția se diluează cu 10 ml apă și se extrage cu eter. După îndepărtarea eterului se obțin cca 0,4 g acid benzoic cu p.t. 122° (apă).

b) 0,5 g II în 10 ml acid acetic glacial și 10 ml H_2O_2 se încălzește pe baia de apă timp de 5 ore. După răcire se adaugă 10 ml apă, se extrage cu cloroform. După evaporarea cloroformului se obține un reziduu alb, care după recristalizare din apă se identifică drept acid benzoic (cca 0,2 g).

Soluția rămasă după tratare cu cloroform se extrage cu benzen. Rezidul obținut după îndepărtarea solventului se recristalizează din apă (0,2 g). P.t. 175°. Analiza elementară confirmă formarea o-nitrobenzamidci.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ (166,1)	Calculat	C	50,60	H	3,64	N	16,86
	Găsit	C	51,05	H	4,21	N	17,14

(Intrat în redacție la 27 martie 1971)

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Ionescu, și C. Makkay, Rev. Roumaine Chim., 1971 **16**, 1115 (1971)
2. M. Lewy, Ber. dtsh. chem. Ges., **21**, 924 (1888).
3. F. Fischer, Ber. dtsh. Chem. Ges., **29**, 205 (1896).
4. Șt. Minovici, Ber. dtsh. chem. Ges., **29**, 2098 (1896), Ber. dtsh. chem. Ges., **32**, 2206 (1899).
5. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8** (1), 283 (1963).
6. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (1), 115 (1966).
7. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2), 115 (1966).
8. M. Ionescu și C. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13** (1), 89 (1968).

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ-(4) (X)

Окислительное расщепление 2,5-двухзамещенного оксазолидонового-(4) цикла

(Резюме)

Изучено окислительное расщепление 2,5-двухзамещенного оксазолидонового —(4) цикла по сравнению с оксазоловым циклом, замещенным соответствующим образом.

Установлено, что устойчивость этих гетероциклов зависит от природы заместителей, находящихся в положениях 2 и 5, а также от окислительной среды.

Таким образом, в щелочном KMnO_4 оксазолы и оксазолидоны образуют ароматические кислоты, происходящие из C_2 и C_5 гетероциклов, при 20° . Оксазолы I—IV претерпевают это окисление и в кислотной среде. В этой среде оксазолидоны-(4) нуждаются в температуре 100° .

CrO_3 в ледяной уксусной кислоте окисляет I—III и V—VII, и получаются фенил-глиоксибензамиды XI—XIII, а IV, VIII, IX и X образуют ароматические кислоты, соответствующие заместителям гетероциклов, находящихся в положениях 2 и 5.

Под действием 30%-ной H_2O_2 в ледяной уксусной кислоте I окисляется, и получается бензойная кислота; из II, помимо бензойной кислоты получается о-нитробензамид.

Остальные изученные вещества не претерпевают никакого изменения.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ не оказывает никакого действия на эти гетероциклы.

FORMATION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLIDONES-(4) (X)

Scindement oxydatif du cycle oxazolidonique -(4) 2,5-disubstitué

(Résumé)

Les auteurs du présent travail ont étudié le scindement oxydatif du cycle oxazolidonique-(4) 2,5-disubstitué en comparaison du cycle oxazolique substitué correspondant.

Ils ont constaté que la stabilité de ces hétérocycles dépend de la nature des substitués se trouvant aux positions 2 et 5, ainsi que du milieu oxydatif.

Ainsi, dans le KMnO_4 basique, les oxazols et les oxazolidones forment des acides aromatiques provenant de C_2 et C_5 des hétérocycles, à 20° . Les oxazols I—IV subissent aussi cette oxydation dans un milieu acide. Dans ce milieu, les oxazolidones -(4) demandent une température de 100° .

Le CrO_3 dans l'acide acétique glacial oxyde I—III et V—VIII chez les phénylgyoxybenzamides XI—XIII, et IV, VIII, IX et X forment les acides aromatiques correspondant aux substitués de 2 et 5 ainsi que des hétérocycles.

Sous l'action de H_2O_2 30% dans l'acide acétique glacial I, on oxyde à l'acide benzoïque, de II; à côté de l'acide benzoïque, on obtient o-nitrobenzamide.

Le reste des substances étudiées ne subit aucun changement.

L'acide perbenzoïque n'a aucun effet sur ces hétérocycles.

ACRIDIN-N-OXIZI (IV)*

ILEANA GOIA și MARIA IONESCU

Primul spectru U.V. al acridinei efectuat în comparație cu cel al antracenului și al fenazinei, a fost publicat de D. Rădulescu și G. Ostrogovici în anul 1931 [1]. Autorii remarcă o asemănare foarte pronunțată a acestor spectre și fac observația că primul maxim de absorbție al acridinei este ușor deplasat batocrom față de cel al antracenului (~5 nm).

Natura benzilor spectrelor de absorbție ale diferitelor acridine a fost explicată mult mai târziu de către V. Zanker [2] pe baza conceptului lui J. R. Platt [3], pornind de la aceleași considerente, anume că spectrul acridinei și al antracenului este suficient de înrudit.

Prin introducerea atomului de azot în inelul central al antracenului se produce o perturbare a simetriei centrale, ceea ce se manifestă prin intensificarea benzii a doua din spectru (1L_b) în așa fel încât ea devine dominantă în această regiune (în cazul antracenului este de intensitate mică și acoperită de prima bandă (1L_a), apoi printr-o mică deplasare batocromă a primei benzi și prin pierderea parțială a structurii fine vibraționale (fig. 1) [4].

Utilizând tehnica spectrelor de fluorescență și polarizație, benzile de absorbție din spectrul acridinei datorite tranzițiilor $\pi - \pi^*$ au fost clasificate într-un sistem de trei regiuni de benzi mai importante: 1L_a , 1L_b , 1B_b , prin analogie cu cele ale antracenului.

Banda de la lungimea de undă cea mai mare a fost considerată de unii autori [5] ca bandă L_b , iar de alții ca bandă 1L_a . Studiile ulterioare efectuate și asupra unor derivați ai acridinei au sprijinit

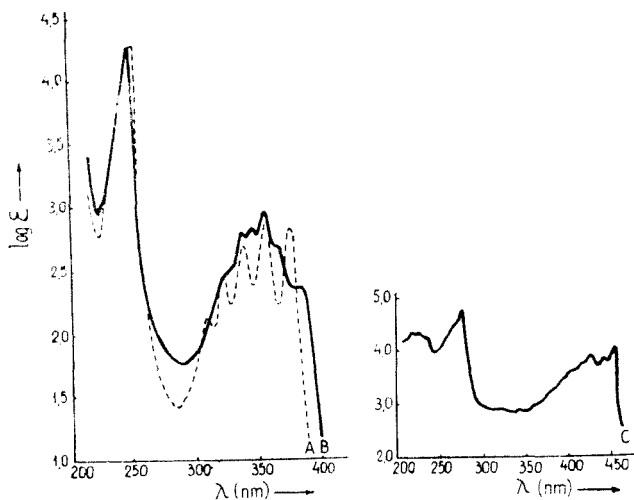


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale antracenului (A), acridinei (B) și acridin-N-oxidului (C).

* Nota III: I. Goia, H. H. Mantsch și M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., 13, 1511 (1968).

ultima ipoteză. [6-9]. S-a mai localizat de asemenea o tranziție S-T în spectrul de absorbție al acridinei la 15840 cm^{-1} . [10].

Schimbările care au loc în molecula de acridină (prin substituție sau ionizare) și care fac să crească contribuția structurilor cu sarcină în starea fundamentală sau în starea excitată, vor duce la creșterea lungimii de undă a maximumului de absorbție corespunzător. Substituenții care se pot conjuga cu nucleul vor avea un efect puternic batocrom. Desigur că și poziția substituită în moleculă va avea influență asupra deplasărilor maximumelor de absorbție. [11, 12]. Astfel pozițiile substituite în molecula acridinei ar putea fi împărțite mai convenabil în două grupe (fig. 2). Grupa întâi ar cuprinde pozițiile 1, 4,

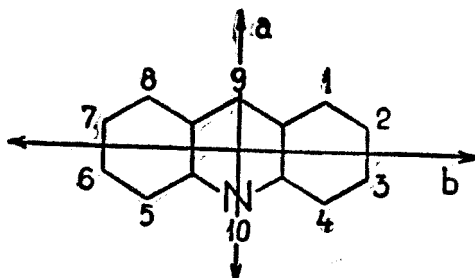


Fig. 2.

5, 8, 9, 10, iar grupa a doua pozițiile 2, 3, 6, 7. Extinderea conjugării moleculi într-o direcție dată va afecta în primul rând banda datorită polarizației moleculi în această direcție. Anume, va cauza o deplasare batocromă predominantă a benzilor polarizate dealungul axei transversale a moleculi -benzile I (1L_a) pentru grupa întâi, iar pentru grupa a doua va cauza o deplasare batocromă a benzilor, datorită polarizației dealungul axei longitudinale a moleculi-benzile II (1L_b) și III (1B_b).

În cazul derivaților acridinici studiați de noi, se observă că atât prin substituție în nucleul piridinic cit și în nucleele benzenice ale moleculi de acridină aspectul general al spectrelor electronice de absorbție, în raport cu cel al acridinei nesubstituite, se păstrează. De aceea se poate face o corelare (în anumite limite) și în aceste cazuri a maximumelor de absorbție datorite tranzițiilor $\pi - \pi^*$, cu clasificarea făcută de P l a t t pentru hidrocarburile benzenoide. Au putut fi astfel identificate regiunile tranzițiilor $\pi - \pi^*$ ale lui 1L_a , 1L_b , 1B_b precum și deplasările mai mari sau mai mici ale pozițiilor acestora în funcție de natura și poziția substituentului.

Tranzițiile $n - \pi^*$ au ocupat un loc destul de important în literatura de specialitate [13-16]. Aceste benzi, fiind de o intensitate foarte slabă, au putut fi localizate numai la unele azaaromatice monociclice la lungimea de undă cea mai mare. La hidrocarburile policiclice azaaromatice se presupune că intensitatea relativ ridicată a benzii de absorbție de la λ cel mare ar fi datorită suprapunerii benzilor de absorbție datorite tranzițiilor $\pi - \pi^*$ cu cele $n - \pi^*$. În cazul substanțelor de tip acridinic tranzițiile $n - \pi^*$ n-au putut fi încă localizate.

La derivații acridinici studiați de noi și anume acridinele la care se grefează în poziția 9 grupe electrodoatoare sau electronoacceptoare, este de așteptat ca spectrele de absorbție ale acestora să prezinte modificări față de spectrul acridinei ca atare. Posibilitatea extinderii sistemului conjugat, prin participarea electronilor n și π (prin efecte $+E$ și $-E$) ai substituentului de la C_9 , va provoca o deplasare și o intensificare a benzilor de absorbție datorite tranzițiile $\pi - \pi^*$ mai mare sau mai mică în funcție de natura substituentului, tranzițiile electronice reflectînd redistribuirea electronilor π la trecerea de la starea fundamentală la starea excitată.

După cum se vede din tabelul 1 și diagrama 1 și 2, grupele cu efecte $+E$ grefate în această poziție 9 pe nucleul acridinic vor avea un efect hiper Cromic asupra benzii I (1L_a) (în raport cu al benzii II (1L_b),) precum și o deplasare batocromă a acesteia, ceea ce înseamnă că electronii cedați de aceste grupări prin efectul lor $+E$ măresc densitatea de electroni la atomii de carbon din diferitele poziții ale moleculi. Aceste

deplasări pentru substituenți cu efecte $+E$ descresc în ordinea următoare $NH_2 > I > SCH_3 > Br > Cl > OCH_3 > H$.

Substituenții cu efecte $-E$ în această serie de derivați provoacă și ei o deplasare batocromă a benzii I (1L_a) și anume: $COOH > CN > COO^- > COOCH_3 = CONH_2 = CHO > H$, rămânând un fapt încă de cercetat de ce gruparea carboxil și nitril cu efecte $-E$ mai slabe decât ale grupării carbonil, provoacă o deplasare batocromă puternică ca și în cazul grupei amino.

În ceea ce privește intensitatea benzii I (1L_a) raportată la banda II (1L_b), la grupele cu efecte $+E$ se păstrează aceeași ordine, pe cînd în cazul grupelor cu efecte $-E$, ea se modifică în felul următor: $CHO > COOCH_3 = CN > CONH_2 > COO^- > H > COOH$.

Banda de absorbție II (1L_b) rămîne și în cazul substituției în 9 ca banda cea mai intensă din această regiune, așa cum este în cazul acridinei. Substituția deplasează batocrom și această bandă, cu excepția lui NH_2 care suferă o deplasare puternică hipsocromă, ordinea termenilor de mai sus la grupările cu efecte $+E$ fiind aceeași ca la banda I (1L_a). Aceeași ordine rămîne în general și pentru tranzițiile III (1B_b) ($NH_2 > SCH_3 > I > Br > Cl > OCH_3 > H$).

Substituenții cu efecte $-E$ la rîndul lor schimbă ordinea deplasării batocrome a benzii II (1L_b) ($CN > COOH > COOCH_3 > CONH_2 = CHO > COO^- = H$) precum și a benzii III (1B_b) ($CN > COOH = COO^- = CHO > COOCH_3 = CONH_2 > H$) față de cea observată pentru banda I (1L_a). Probabil că interacțiunea dintre electronii π ai acestor grupe cu legături multiple și electronii π ai nucleului este mult mai mare decât cea a electronilor n a substituenților cu efecte $+E$, în consecință și efectele asupra benzilor de absorbție sînt diferite.

În cazul substituentului metil cu efect $+I$ deplasarea batocromă este sesizabilă numai la banda I (1L_a) în timp ce banda II (1L_b) și III (1B_b) rămîn aproape nemodificate față de acridina nesubstituită. Structura vibrațională a benzilor de absorbție a derivaților acridinici substituți în poziția 9 apare bine evidențiată în toate cazurile la absorbția a III (1B_b) ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) și numai în unele cazuri la absorbțiile datorite tranzițiilor 1L_a și 1L_b .

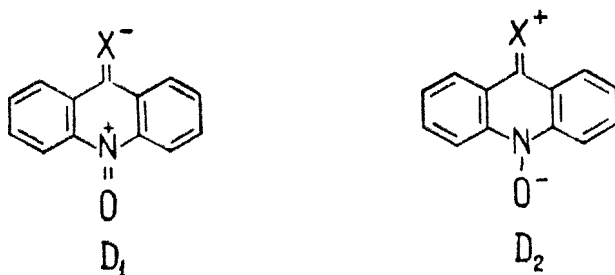
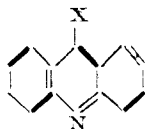


Fig. 3.

Dacă trecem acum de la molecula de acridină la cea de acridin-N-oxid se poate constata ca o trăsătură generală revenirea într-o oarecare măsură la sistemul antracenic parțial perturbat, datorită angajării electronilor neparticipanți ai azotului ciclic în legătura N-oxidică (fig. 1 și 3).

Această N-oxidare stabilizează tranzițiile electronice dealungul axei scurte a moleculei heterociclicului de bază și ca urmare în spectrele de absorbție se constată că banda I (1L_a) devine dominantă, acoperind în această regiune un domeniu de



Nr. crt.	X	Unit.	I(⁴ L _a)			II(⁴ L _b)		
			$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}'_1$	$\Delta(\tilde{\nu}_{1H} - \tilde{\nu}_{1X})$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}'_2$	$\tilde{\nu}''_2$
1	H*	cm ⁻¹	26455	—	0	28089	—	—
		nm	378			356		
2	CH ₃ *	cm ⁻¹	25974	27173	-481	28011	—	—
		nm	385	368		357		
3	OCH ₃ *	cm ⁻¹	26075	27173	-380	28169	—	—
		nm	383,5	368		355		
4	Cl*	cm ⁻¹	25974	—	-481	27777	—	—
		nm	385			360		
5	Br*	cm ⁻¹	25906	26954	-549	27777	—	—
		nm	386	371		360		
6	I*	cm ⁻¹	25641	27027	-814	27624	—	—
		nm	390	370		362		
7	SCH ₃	cm ⁻¹	25706	—	-749	27397	—	—
		nm	389			365		
8	NH ₂	cm ⁻¹	23753	25000	-2702	30000	—	—
		nm	421	400		330		
9	CHO	cm ⁻¹	26315	—	-140	27855	29154	30487
		nm	380			359	343	328
10	CONH ₂ ***	cm ⁻¹	26315	—	-140	27855	29154	30487
		nm	380			359	343	328
11	COOCH ₃	cm ⁻¹	26315	—	-140	27777	28818	—
		nm	380			360	347	
12	COO ⁻	cm ⁻¹	26075	27397	-380	28089	29411	30769
		nm	383,5	365		356	340	325
13	COOH	cm ⁻¹	23474	24630	-2981	27472	28328	28498
		nm	426	406		364	353	339
14	CN	cm ⁻¹	24752	—	-1703	26881	28164	—
		nm	404			372	355,5	

* Spectrele au mai fost efectuate și în lit.: [1, 4, 6, 31, 36, 41, 42].

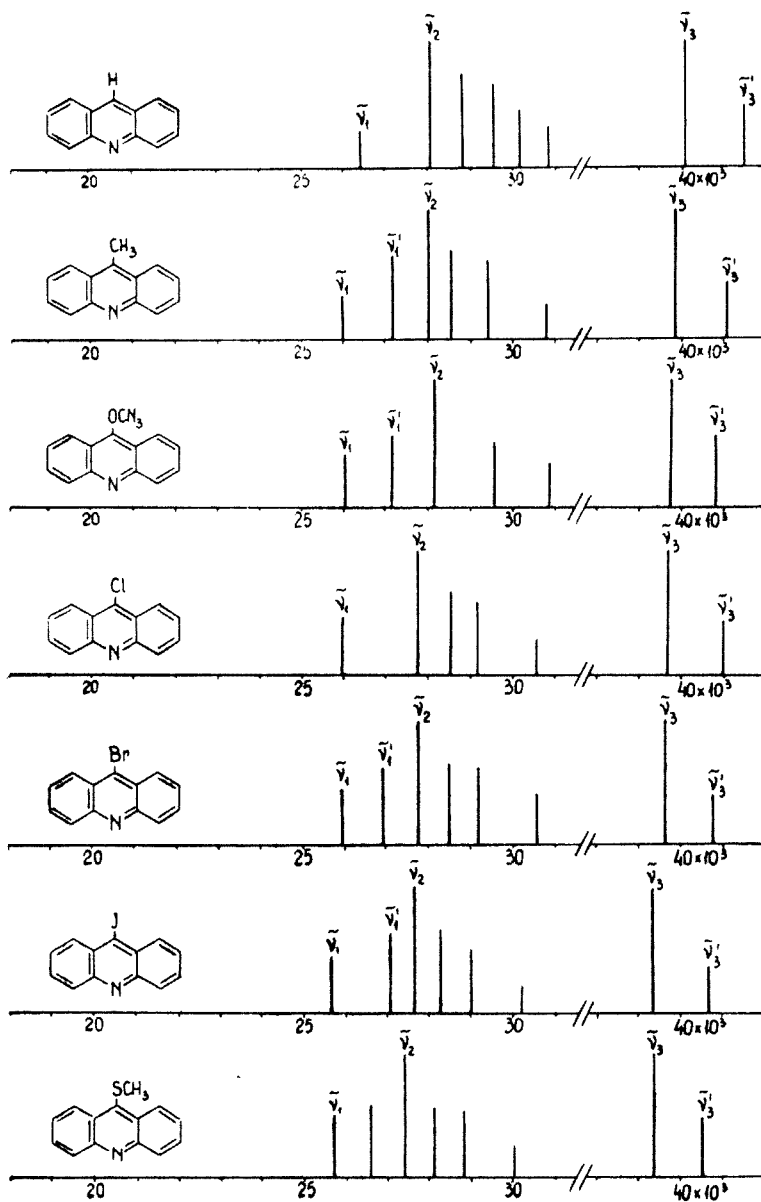
** Spectrele au mai fost efectuate și în lit.: [31, 43, 46, 47].

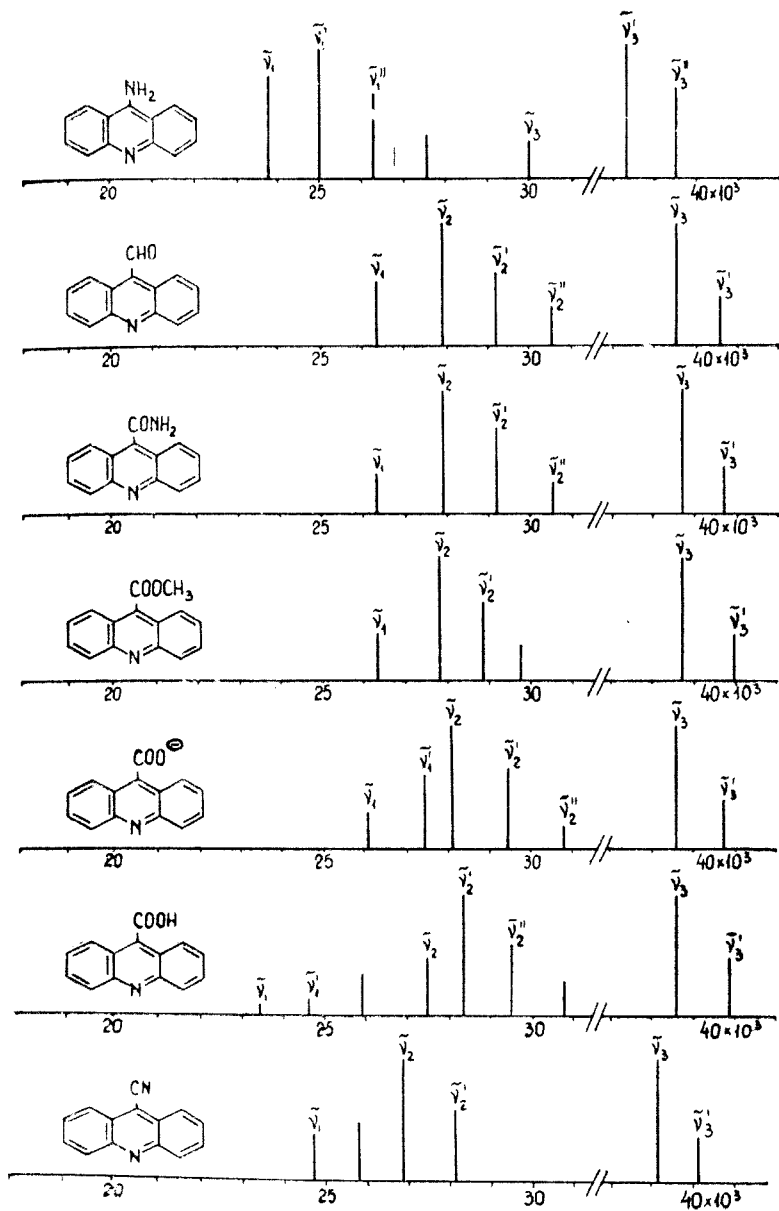
*** Spectrele au mai fost efectuate și în lit.: [43, 44, 45].

Tabel 1

D-X-Accidine

$\Delta(\tilde{\nu}_{2H} - \tilde{\nu}_{2X})$	III(¹ B _b)			Benzi reidentificate
	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\Delta(\tilde{\nu}_{3H} - \tilde{\nu}_{3X})$	
0	04160	41493	0	28818 29585 30211 30864
	249	241		347 338 331,5 324
-78	39840	41068	-320	28571 29411 30769
	251	243,5		350 340 325
+80	39732	40816	-428	29585 30864
	251,5	245		338 324
-312	39682	40983	-478	28571 29154 30581
	252	244		350 343 327
-312	39602	40733	-558	28490 29154 30581
	252,5	245,5		351 343,8 327
-465	39292	40650	-868	28248 28985 30211
	254,5	246		354 345 331
-692	39292	40485	-868	26595 28089 28818 30030
	254,5	247		376 356 347 333
+1911	38314	39525	-1846	26246 27548
	261	253		381 363
-234	39602	40650	-558	
	252,5	246		
-234	39732	40733	-428	
	251,5	245,5		
-312	39732	40983	-428	30487
	251,5	244		328
0	39602	40733	-558	
	252,5	245,5		
-617	39602	40896	-558	25906 30769
	252,5	244,5		386 325
-1208	39139	40160	-1021	25839
	255,5	249		387





frecvență de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, prezentînd o structură fină bine evidențiată. În același timp se observă o deplasare batocromă mult mai mare a benzii I (1L_a) (3600 cm^{-1}) în comparație cu deplasarea benzii II (1L_b) (1062 cm^{-1}) față de poziția acestor benzi în heterociclu de bază.

În cazul substituției în poziția 9 a acridin-N-oxidului cu diferite grupe modificarea spectrului de absorbție va fi mai mare sau mai mică în funcție de gradul de interacțiune a substituentului cu gruparea N-oxidică. [16].

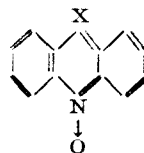
Se remarcă astfel, prin compararea datelor din tabelul 2 și diagrama 3 și 4, că substituții cu efecte $+E$ deplasează batocrom banda I (1L_a) (seria $\text{NH}_2 > \text{OCH}_3 > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{SCH}_3 > \text{H}$) într-un mod mai pronunțat în raport cu substituții cu efecte $-E$ (seria $\text{CHO} = \text{CN} > \text{COOCH}_3 = \text{COO}^- > \text{CONH}_2 = \text{COOH} = \text{H}$).

Deși substituții cu efecte $-E$ duc la formarea unui sistem conjugat mai extins D_1 [17] decît sistemul conjugat D_2 (fig. 3) și în consecință deplasarea batocromă a benzii I (1L_a) ar trebui să fie mai mare în primul caz decît în al doilea, situația se prezintă tocmai invers. Aceasta poate fi pusă pe seama prezenței legăturilor de hidrogen care se formează cu solventul și care fac să scadă transferul de sarcină de la atomul de oxigen în spre nucleu în cazul structurii D_1 , contribuția acestui sistem conjugat astfel să fie mai mică decît cea a structurii D_2 . Aceasta se reflectă după cum se știe în cazul N-oxidizilor aromatici [18–22], printr-o deplasare spre albastru a absorbțiilor corespunzătoare, în cazul de față, deci, apropiindu-l de cel al acridin-N-oxidului nesubstituit.

Deplasarea batocromă a benzii a II (1L_b) este cam de același ordin de mărime pentru ambele grupuri de substituenți ($+E$ și $-E$), ordinea deplasării fiind $\text{OCH}_3 > \text{SCH}_3 > \text{Br} > \text{I} > \text{Cl} > \text{H} > \text{NH}_2$ respectiv $\text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{CHO} > \text{COO}^- = \text{H}$. Această bandă nu prezintă o structură vibrațională și intensitatea ei crește ușor față de intensitatea benzii I (1L_a) numai la unii derivați N-oxidici cu substituenți $+E$, și anume $\text{OCH}_3 > \text{I} > \text{Br} = \text{H}$, dar scade sub aceasta în cazul $\text{SCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{Cl}$ precum și la toți derivații cu substituenți $-E$ în ordinea $\text{COOH} > \text{COOCH}_3 = \text{CN} > \text{CHO} > \text{CONH}_2 > \text{COO}^-$. Deci efectele interacțiunii substituenților din poziția 9 cu oxigenul N-oxidic sînt mult mai evidente în cazul tranzițiilor 1L_a decît al tranzițiilor 1L_b , după cum este de altfel și de așteptat.

Banda III de absorbție datorită tranziției 1B_b , cea mai intensă bandă din spectrul de absorbție, nu posedă nici ea o structură vibrațională dar suferă o deplasare batocromă ceva mai mare în cazul substituenților cu efect $+E$ ($\text{NH}_2 > \text{SCH}_3 = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OCH}_3 > \text{H}$) și ceva mai mică în cazul substituenților cu efecte $-E$ ($\text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{CHO} > \text{CONH}_2 > \text{COOH} > \text{COO}^- > \text{H}$).

Făcînd acum o comparație între spectrele electronice ale acridin-N-oxidizilor 9-substituiți, cu derivații acridinici corespunzători ne-N-oxidați, se remarcă ca o trăsătură generală deplasarea batocromă a tuturor maximelor de absorbție dar mai ales a benzii I (1L_a), care suferă o deplasare de cca. trei ori mai mare față de deplasarea benzilor II (1L_b). Această detașare considerabilă a tranzițiilor $\pi - \pi^*$ 1L_a de restul spectrului permite și apariția unei structuri vibraționale bine evidențiate, încît la N-oxizi, în toate cazurile, se pot distinge alături de tranziția $O - O(\bar{\nu})$ și tranzițiile $O - 1(\bar{\nu}')$ și $O - 2(\bar{\nu}'')$.

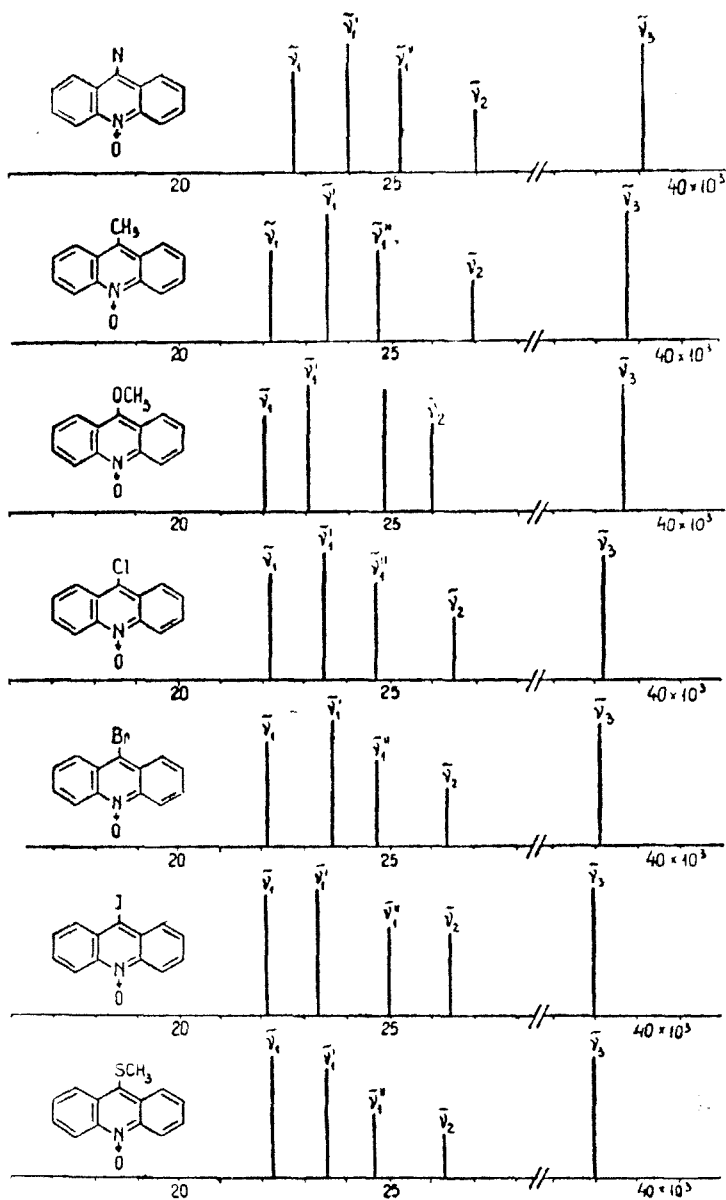


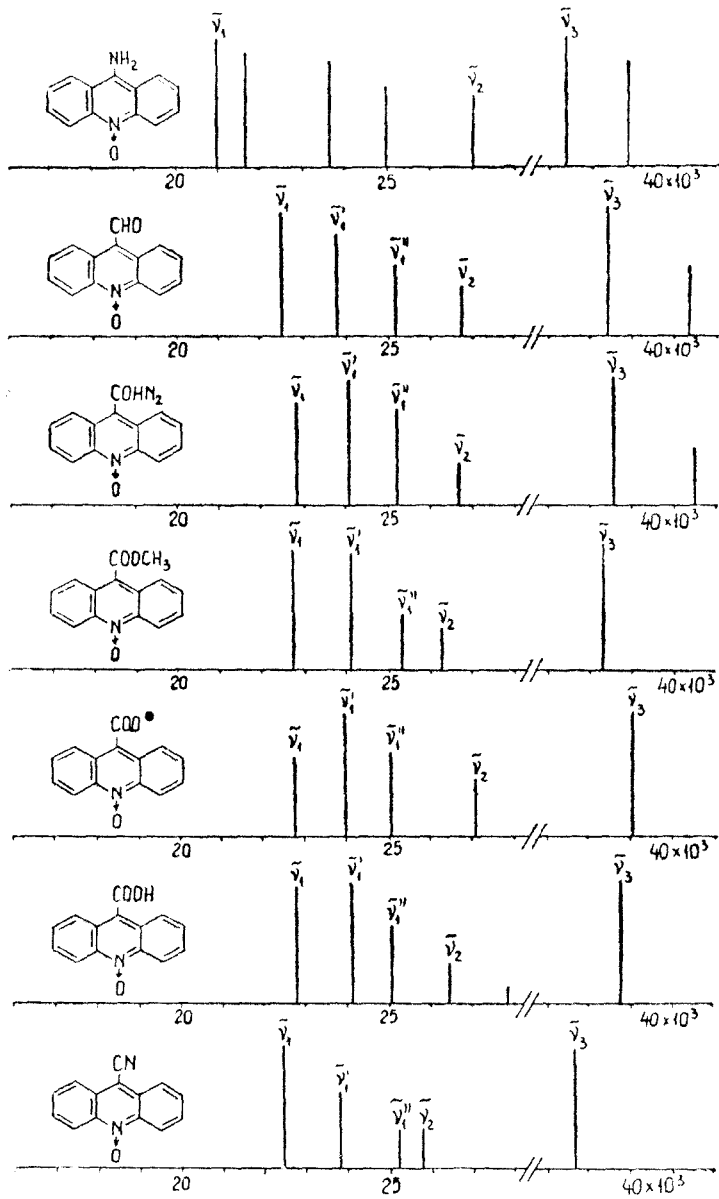
9-X-Acridin-N-oxizi

Nr. crt.	X	Unit.	I(¹ L _a)				II(¹ L _b)		III(¹ B _b)		Benzi neidentificate
			$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}'_1$	$\tilde{\nu}''_1$	$\Delta(\tilde{\nu}_{1H} - \tilde{\nu}_{2X})$	$\tilde{\nu}_2$	$\Delta(\tilde{\nu}_{2H} - \tilde{\nu}_{2X})$	$\tilde{\nu}_2$	$\Delta(\tilde{\nu}_{2H} - \tilde{\nu}_{2X})$	
1	H*	cm ⁻¹	22779	24038	25252	0	27027	0	38092	0	
		nm	439	416	396		370		262,6		
2	CH ₃	cm ⁻¹	22222	23529	24752	-557	26954	-73	37735	-357	
		nm	450	425	404		371		265		
3	OCH ₃	cm ⁻¹	22075	23094	—	-704	25974	-1053	37664	-428	24875
		nm	453	433			385		265,5		402
4	Cl	cm ⁻¹	22172	23449	24691	-607	26525	-502	37174	-918	
		nm	451	426,5	405		377		269		
5	Br**	cm ⁻¹	22123	23640	24752	-656	26385	-642	37074	-1018	
		nm	452	423	404		379		269 5		
6	I	cm ⁻¹	22123	23310	—	-656	26455	-572	36970	-1122	25000
		nm	452	429			378		270,5		400
7	SCH ₃	cm ⁻¹	22222	23529	24630	-557	26315	-712	36970	-1122	
		nm	450	425	406		380		270,5		
8	NH ₂	cm ⁻¹	21008	—	—	-1771	27100	+73	36363	-1728	25000 21646 23640 37878
		nm	476				369		275		400 462 423 264
9	CHO	cm ⁻¹	22421	23753	25125	-358	26738	-289	37453	-639	39370
		nm	446	421	398		374		267		254
10	CONH ₂	cm ⁻¹	22779	24038	25188	0	26666	-361	37594	-498	39525
		nm	439	416	397		375		266		253
11	COOCH ₃	cm ⁻¹	22727	24096	25316	-52	26246	-781	37313	-779	
		nm	440	415	395		381		286		
12	COO ⁻	cm ⁻¹	22727	23923	25062	-52	27027	0	38022	-70	
		nm	440	418	399		370		263		
13	COOH	cm ⁻¹	22779	24096	25062	0	26455	-572	37735	-357	27855
		nm	439	415	399		378		265		379
14	CN	cm ⁻¹	22421	23309	25188	-358	25773	-1254	36630	-1462	
		nm	446	420	397		388		273		

* Spectrul de absorbție a fost dat și în lit.: [36, 48, 49].

** Spectrul de absorbție a fost dat și în lit.: [36].





Partea experimentală

A. Sintetia. *Acridine.* Acridina comercială (Biddle Sawyer, London) p.t. 111°; 9-Metil-acridina [23, 24] p.t. 117°; 9-Clor-acridina [25] p.t. 121°; 9-Brom-acridina [26] p.t. 116°; 9-Iod-acridina [26] p.t. 169°; 9-Cian-acridina [27] p.t. 181°; 9-Metoxi-acridina [28] p.t. 65°; 9-Metilmercapto-acridina [29] p.t. 113°; 9-Aldehid-acridina [30] p.t. 149°; 9-Amino-acridina [31] p.t. 233°; 9-Amido-acridina [32] p.t. 264°; 9-Carboxi-acridina [32] p.t. 294°; 9-Metil-carboxi-acridina [33] p.t. 128°.

Acridin-N-oxizi. Acridin-N-oxidul [34] p.t. 169°; 9-Clor-acridin-N-oxid [35] p.t. 209°; 9-Brom-acridin-N-oxid [36] p.t. 174°; 9-Iod-acridin-N-oxid [37] p.t. 145°; 9-Cian-acridin-N-oxid [37] p.t. 204°; 9-Metil-acridin-N-oxid [38] p.t. 169°; 9-Metoxi-acridin-N-oxid [34] p.t. 158°; 9-Aldehid-acridin-N-oxid [38] p.t. 261°; 9-Mercaptometil-acridin-N-oxid [39] p.t. 168°; 9-Amino-acridin-N-oxid [40] p.t. 223°; 9-Amido-acridin-N-oxid: 0,2 g 9-Cian-acridin-N-oxid se solvă în 2 ml acid sulfuric 90% și se ține timp de două ore pe baia de apă sub agitare. Conținutul se toarnă în 20 ml apă și se alcalinizează ușor, când depune un precipitat galben intens. Produsul se purifică prin solvire la 100° în dimetilformamidă și precipitare cu un volum egal de benzen-benzină. (R. 0,15 g) P.t. 240° (desc). Analiza: $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238,22) calculat C 70,57 H 4,23 N 11,49; găsit C 70,20 H 4,50 N 11,56; 9-Carboxi-acridin-N-oxid: 1 g 9-Cian-acridin-N-oxid se solvă în 10 ml acid sulfuric 90% și se ține pe baia de apă sub agitare, timp de două ore. Se răcește la 0° și se adaugă în porțiuni mici 2,8 g azotit de sodiu, menținând temperatura între 0-5°; se menține în continuare la aceeași temperatură o oră și apoi o oră la temperatura ambiantă. Se încălzește ușor pe baia de apă puiă încetează degajarea de gaz și apoi încă două ore pe baia de apă fierbinte. Se răcește, se toarnă încet într-un amestec de apă-gheață când precipită o substanță galben intens. Se purifică prin solvire în NaOH 2N, agitare cu cărbune animal, filtrare și precipitare la rece cu acid clorhidric diluat. P.t. 260° cu desc., iar dacă este introdus într-o baie preîncălzită la 220° se topește peste 300°. (R. 0,6 g) Analiza: $C_{14}H_9NO_3$ (239,21) calculat C 70,28 H 3,79 găsit C 70,40 H 3,50; 9-Carbometoxi-acridin-N-oxid: 0,2 g ester metilic al 9-Carboxi-acridinei se solvă în 5 ml cloroform, se tratează cu 6 ml acid perbenzoic (2,9%) în cloroform. Soluția se colorează în galben, apoi în portocaliu. Se lasă să stea la temperatura ambiantă timp de două ore, agitând din când în când. Se spală cu o soluție de hidroxid de sodiu 2N (3 × 25 ml), apoi apă și după uscare se evaporă. Esterul neoxidat se extrage cu eter de petrol, ceea ce rămâne se rezolvă în cloroform, iar după tratare cu cărbune animal se filtrează și se evaporă. Plăci, galben-auriu p.t. 181° (R. 0,12 g). Analiza $C_{15}H_{11}NO_3$ (253,24) calculat C 71,15 H 4,38; găsit C 71,50 H 4,10.

B. Partea spectrală. Spectrele electronice de absorbție au fost efectuate în soluție metanolică, majoritatea în concentrația molară de 10^{-4} M cu spectrofotometrul Beckman DK-2A.

Notă. Tabelele 1 și 2 cuprind maximele de absorbție ale spectrelor electronice și au fost notate cu $\tilde{\nu}$ numai maximele atribuite (impărțite în grupe care se datoresc aceluiași gen de tranziții). Diagramele reprezintă valorile extincției maximele de absorbție impărțite în două grupe de concentrație molară diferită (reflectată în diagramă prin întreruperea abscisei). Pentru fiecare grup maximul cel mai intens a fost luat ca unitate, iar celelalte au fost raportate la acesta.

(Intrat în redacție la 27 martie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. D. Rădulescu și G. Ostrogovici, Ber. dtsh. chem. Ges., **64**, 2233 (1931).
2. V. Zanker, Z. phys. Chem., **2**, 52 (1954).
3. R. J. Platt, J. Chem. Phys., **17**, 484 (1949); **22**, 1448 (1954).
4. V. Zanker și G. Schiefele, Z. Elektrochem., **62**, 86 (1958).
5. A. Weller, Z. Elektrochem., **61**, 956 (1957).
6. V. Zanker și W. Flugel, Z. Naturforsch., **19**, 376 (1964).
7. V. Zanker și W. Flugel, Acta. Chim. (Hung.), **40**, 45 (1964).
8. T. Kubota, J. Chem. Soc. Japan, **79**, 916, 930 (1958).
9. T. Kubota, J. Chem. Soc. Japan, **80**, 578 (1959).
10. D. F. Evans, J. Chem. Soc., **1959**, 2753.

11. S. B. Knight, R. H. Wallick și C. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2577 (1955).
12. S. B. Knight, R. H. Wallick și J. Bowen, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3780 (1954).
13. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1242, 1247, 1253; **1960**, 219.
14. G. M. Badger și J. S. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 122.
15. G. M. Badger, R. S. Pearce și R. Petit, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3199.
16. H. H. Yaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4451 (1955); H. Mantsch, W. Seiffert și V. Zanker, *Tetrahedron Letters*, **1968** 3161.
17. C. M. Bax, A. R. Katritzky și L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1258.
18. T. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35** 946 (1962).
19. T. Kubota și M. Yamakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 555 (1962).
20. T. Kubota și H. Myazaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **9**, 948 (1961).
21. T. Kubota, *J. Pharm. Soc. Japan*, **75**, 1540 (1955).
22. T. Kubota, M. Yamakawa și Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1552 (1963).
23. A. Bernthsen, *Liebigs Ann. Chem.*, **224**, 35 (1884).
24. W. Königs, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **32**, 3607 (1899).
25. A. Albert și B. Ritchie, *Organic Synthesis*, **22**, 5 (1942).
26. A. E. Dinger și W. Arnold, *J. Prakt. Chem.*, **64**, 471 (1901).
27. K. Lehstedt și F. Dostal, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **72**, 804 (1939).
28. K. Lehstedt, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **68**, 1455 (1935).
29. A. E. Dinger și J. Ritsema, *J. prakt. Chem.*, **68**, 72 (1903).
30. A. Kaufman și L. G. Valleta, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **45**, 1736 (1912).
31. A. Albert, *The Acridines*, Ed. 2, E. Arnold LTD, London, 1966, p. 226.
32. K. Lehstedt și E. Wirth, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **61**, 2044 (1928).
33. H. Jensen și H. Rethwisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1144 (1928).
34. A. Kliegl și A. Brösamle, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **69**, 197 (1936).
35. I. Tănăsescu și E. Ramonțianu, *Bull. Soc. Chim. France*, **1936**, 2009.
36. R. M. Acheson, B. Adcock, G. M. Glover și L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3367.
37. M. Ionescu, I. Goia și H. Mantsch, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 243 (1966).
38. I. M. Mischina și L. S. Efros, *Zhur. obshchei Khim.*, **32**, 2217 (1962).
39. I. Goia, H. Mantsch și M. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1511 (1968).
40. O. N. Nechaeva și Z. V. Puskareva, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 2693 (1958).
41. A. Albert și L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 760.
42. A. Pacault, *Bull. Soc. Chim. France*, **17**, 1270 (1950).
43. V. Zanker și A. Wittwer, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **24**, 183 (1960).
44. A. K. Suhomlinov, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 1038 (1958).
45. R. M. Acheson, M. L. Burstall, C. W. Jefford și B. F. Sansom, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3742.
46. N. H. Turnbull, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 441; *Chem. Abstr.*, **39**, 4874 (1945).
47. D. P. Craig și L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 419; *Chem. Abstr.*, **39**, 4613 (1945).
48. E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967, p. 138.
49. G. A. Dima și P. Poginceanu, *Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine*, **22**, 1 (1939).

АКРИДИН-N-ОКСИД(IV)

(Резюме)

Проведено исследование электронных спектров 9-акридинов, замещённых группировками с эффектами +E, -E (H, CH₃, OCH₃, Cl, Br, I, S CH₃, NH₂, CHO, CONH₂, COOCH₃, COO⁻, COOH, CN), а также соответствующих N-оксидей. Это исследование позволило уточнить положение и природу (переходы $\pi - \pi^*$, 1L_a , L_b , 1B_b) различных абсорбционных полос, взаимодействия заместитель-ядро, заместитель-N-оксидная группировка. В случае 9-X-акридин-N-оксидных производных отмечается как общая характерная черта bathochromic смещение всех абсорбционных максимумов и, главным образом, полосы I (1L_a) ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$), что позволяет и появление ярко выраженной вибрационной структуры, так, что у N-оксидей во всех случаях наряду с переходом 0-0 ($\tilde{\nu}$) присутствуют и переходы 0-1 ($\tilde{\nu}'$) и 0-2 ($\tilde{\nu}''$).

ACRIDINE-N-OXIDES (IV)

(Summary)

A study has been made on the electronic spectra of the acridines 9 substituted by groupings with +E, -E effects (H, CH₃, OCH₃, Cl, Br, I, SCH₃, NH₂, CHO, CONH₂, COOCH₃, COO, COOH, CN) as well as on the respective N-oxides. These studies allowed defining more accurately the positions and the nature (transitions $\pi - \pi^*$, 1L_a , L_b , 1B_b) of the various absorption bands as well as of a nucleus - substituent N-oxidic grouping - substituent interaction. A general characteristic is noticed in the case of the 9-X-acridine-N-oxidic derivatives i.e. a bathochromic shift of all the absorption maxima, particularly of the I (1L_a) ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) band which allows the appearance of a well evidenced vibrational structure, so that at N-oxides, in all cases together with the 0-0 ($\tilde{\nu}$) transition can also be distinguished the 0-1 ($\tilde{\nu}'$) and 0-2 ($\tilde{\nu}''$) transitions.

DOZAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A UNOR SOLUȚII CONCENTRATE DE CLORURĂ ȘI SULFAT DE AMONIU

GH. MARCU și V. SĂCELEAN

Adăugînd soluție cu conținut de clorură sau sulfat de amoniu la un exces de soluție $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ se formează $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, sub formă de cristale cubice de culoare neagră, care se tasează repede.

Metoda de dozare se bazează pe dependența invers proporțională care există între densitatea optică a excesului de $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ care rămîne după precipitarea amoniului și concentrația acestuia.

Pentru calcularea cantității de NH_4 din probele de analizat se poate folosi metoda grafică sau formula propusă anterior [1] la dozarea indirectă a sodiului prin retrodifuzia radiațiilor β^- , cu deosebirea că de data aceasta se introduce în formulă densitatea optică a soluției (D), în locul intensității radiațiilor β^- retrodifuzate.

Practic, se iau două probe etalon de concentrație C_1 și C_2 , li se determină densitatea optică D_1 , respectiv D_2 , iar concentrația probei necunoscute, C_x , de densitate optică D_x , se calculează cu ajutorul relației:

$$C_x = \frac{C_1(D_2 - D_x) + C_2(D_x - D_1)}{D_2 - D_1}$$

Modul de lucru. Pentru măsurarea densității optice a soluțiilor s-a folosit fotocolorimetrul FEK-M, cuve cu grosimea interioară de 0,1 cm și filtru roșu.

Reactivul și procedeul de precipitare al amoniului cu exces de $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ a fost descris amănunțit în lucrarea anterioară [2].

Rezultate și discuții. În fig. 1 se prezintă aspectul curbelor de calibrare construite pe baza soluției de clorură de amoniu (curba 1) și sulfat de amoniu (curba 2).

Datele experimentale obținute la dozarea

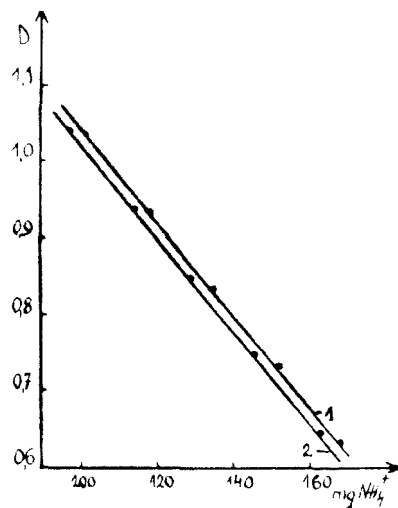


Fig. 1. Curbele fotocolorimetrice de calibrare la dozarea amoniului din NH_4Cl (curba 1) și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (curba 2) cu un exces de $\text{Na}_2\text{Pb}[(\text{Cu}(\text{NO}_2)_6)]$.

Tabel 1

Rezultatele dozării fotocolorimetrice a amoniului din NH_4Cl și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Nr. crt.	NH_4^+ luat, g	NH_4^+ găsit, g	%
I. Soluții de NH_4Cl			
1	0,0991	0,0998	-0,81
2	0,1092	0,1098	+0,55
3	0,1260	0,1262	+0,16
4	0,1361	0,1368	+0,51
5	0,1596	0,1584	-0,75
6	0,1680	0,1696	+0,95
II. Soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
1	0,0994	0,0990	-0,60
2	0,1188	0,1194	+0,51
3	0,1235	0,1228	-0,57
4	0,1320	0,1330	+0,76
5	0,1516	0,1522	+0,40
6	0,1630	0,1644	+0,86

fotocolorimetrică a amoniului din clorură și sulfat de amoniu cu exces de soluție de $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ sînt prezentate în tabelul 1.

După cum rezultă din tabelul 1, prin metoda descrisă pot fi efectuate dozări ale ionului de amoniu din soluții concentrate de clorură și sulfat de amoniu, cu o eroare relativă mai mică de 1%.

Metoda este simplă, rapidă și poate fi folosită la analizele de serie ale unor soluții concentrate de amoniu.

(Intrat în redacție la 3 aprilie 1971)

BIBLIOGRAFIE

- Gh. Marcu și V. Săcelean, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1463 (1968).
- Gh. Marcu și V. Săcelean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), 19 (1969).

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

(Резюме)

Авторы выработали скоростной метод определения аммония из концентрированных растворов хлорида и сульфата аммония путём его осаждения избытком $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ и путём fotocolorиметрирования $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, оставшегося после осаждения. Относительная ошибка меньше 1%.

PHOTOCOLORIMETRIC DETERMINATION OF SOME CONCENTRATED SOLUTIONS OF AMMONIUM CHLORIDE AND SULPHATE

(Summary)

A rapid method was elaborated for determination of the ammonium from concentrated solutions of ammonium chloride and sulphate by precipitating it with an excess of $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ and by fotocolorimetry the $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ left after precipitation. The relative error is smaller than 1%.

COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES (XXVII)

Combinaisons complexes de quelques métaux bivalents avec des bases Schiff des diamines aromatiques et la protocatechualdéhyde

CONST. GH. MACAROVICI, A. DORUȚIU et M. GAL

Continuant l'étude des combinaisons complexes avec des bases Schiff des diamines et dihydroxyaldéhydes aromatiques, après que dans un travail antérieur [1] on a présenté les résultats obtenus avec le β -résorcylaldéhyde, dans cette note on étudie les combinaisons des bases Schiff du 4,4'-diaminodiphénylméthane, 2,7-diaminofluorène et 4,4'-diaminodiphényle avec le protocatechualdéhyde (3,4-dihydroxybenzaldéhyde) et les acétates de Co, Ni, Cu, Zn, et Pb.

Synthèse des substances. Le protocatechualdéhyde utilisé pour la synthèse des combinaisons mentionnées, a été obtenu par nous d'après K. Freudenberg et W. Heel [2], tandis que le 2,7-diaminofluorène l'a été d'après J. Schmidt et W. Hinderer [3].

La synthèse des substances présentées dans ce travail a été effectuée en mélangeant deux moles de l'acétate métallique respectif, avec deux moles de protocatechualdéhyde et un mole de diamine aromatique, dans cet ordre. On a travaillé avec 0,2 – 1 g de substances dissoutes dans du méthanol, en utilisant un volume total de solvant qui a varié entre 20–50 ml. Ensuite on a chauffé le mélange de réaction à l'ébullition à reflux, sous agitation, 30 minutes environ.

Les substances complexes, qui apparaissent même à froid, après 1–2 minutes de mélange des solutions, sous la forme de certains précipités microcristallins, sont séparées par filtration; on les lave avec 10 ml de méthanol et on les sèche dans le vide.

Toutes les combinaisons obtenues, à l'exception des substances avec Pb, contiennent aussi un anion acétique pour chaque cation métallique, et quelques combinaisons cristallisent avec deux molécules d'eau. En les chauffant dans le vide sur P_2O_5 , pendant 2 à 3 heures, elles deviennent anhydres.

Les substances synthétisées sont difficilement solubles dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, le benzène et le chloroforme. Elles se dissolvent un peu dans le nitrobenzène, plus facilement dans la pyridine et les solutions de NaOH. Dans les solutions diluées d'acides minéraux, elles se décomposent, avec séparation de la base Schiff.

En les chauffant au-dessus de 200°C, les substances commencent à foncer de couleur, mais elles ne fondent pas jusqu'à 300°C, température jusqu'à laquelle on a poursuivi l'observation.

Les nouvelles substances obtenues, l'aspect et les résultats des analyses effectuées sont présentés dans le tableau I.

Spectres IR et considérations sur la structure des complexes synthétisés.

Pour obtenir quelques indications sur la structure des combinaisons synthétisées, on a enregistré et étudié leurs spectres d'absorption dans l'IR, par comparaison avec

Tableau 1

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Poids moléculaire calculé	Analyses	
				Calculé	Trouvé

a. Combinaisons complexes avec la base Schiff du 4,4'-diaminodiphénylméthane et le protocatechualdéhyde

I	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux rouge brun	672,45	Co 17,53 N 4,17	18,39 18,36 4,07
II	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux rouge brun	708,02	Ni 16,58 N 3,96 H_2O 5,09	16,20 3,93 4,49
III	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux bruns	717,68	Cu 17,71 N 3,90 CH_3COO^- 16,45 H_2O 5,02	17,62 17,86 4,09 17,02 5,54
IV	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Zn}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux orangés	685,33	Zn 19,08 N 4,09 CH_3COO^- 17,23	19,50 4,07 18,16
V	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Pb}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux rouge orangé	884,91	Pb 46,83 N 3,17 H_2O 4,07	46,80 46,92 2,74 3,65

b. Combinaisons complexes avec la base Schiff du 2,7-diaminofluorène et le protocatechualdéhyde

VI	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux bruns	670,43	Co 17,58 N 4,17	17,85 18,21 4,30
VII	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux bruns	669,97	N 17,53 N 4,18	17,56 17,38 4,35
VIII	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux rouge-brun	679,63	Cu 18,70 N 4,12	18,65 18,63 4,38
IX	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Zn}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux rouge brique	683,31	Zn 19,14 N 4,10	19,56 4,02
X	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Pb}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux brun rougeâtre	882,89	Pb 46,94 N 3,17 H_2O 4,08	47,13 46,94 2,73 3,98

Tableau 1 (suite)

No. crt.	Combinaisons	Aspect des combinaisons	Poids moléculaire calculé	Analyses	
				Calculé	Trouvé
c. Combinaisons complexes avec la base Schiff du 4,4'-diaminodiphényle (benzidine) et le protocatechualdéhyde					
XI	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux brun-rougeâtre	658,42	Co 17,90 N 4,25	18,24 18,18 4,14
XII	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	Microcristaux brun rougeâtre	657,96	Ni 17,85 N 4,26	18,10 4,36
XIII	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux rouge brun	703,65	Cu 18,06 N 3,98 H_2O 5,12	18,11 17,92 4,26 4,93
XIV	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Zn}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux rouge brique	707,33	Zn 18,49 N 3,96 H_2O 5,09	18,16 4,14 4,70
XV	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Pb}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Microcristaux rouge brun	870,88	Pb 47,59 N 3,22 H_2O 4,14	46,31 3,12 3,80

les spectres des trois diamines aromatiques, des bases Schiff respectives avec le protocatechualdéhyde et des protocatechualdéhydats de Cu et Pb.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil UR-10 Zeiss Jena, pour la région spectrale 4000-400 cm^{-1} . Les substances ont été examinées à l'état solide dans le KBr. Dans le tableau 2 sont reportés les numéros d'ondes pour certaines vibrations de liaison des combinaisons analysées.

Dans les spectres des bases Schiff obtenues du 4,4'-diaminodiphénylméthane et du 2,7-diaminofluorène, n'apparaissent plus les bandes pointues $\nu_a\text{NH}_2$ et $\nu_s\text{NH}_2$ dans la région 3400-3300 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupements aminiques libres, ce qui indique que les deux groupements aminiques ont réagi avec le protocatechualdéhyde. Pour ces deux bases Schiff, ainsi que pour le protocatechualdéhyde, il apparaît dans cette région seulement une bande très large, correspondant aux vibrations de valence des groupements OH phénoliques. Dans le spectre de la base Schiff obtenue du 4,4'-diaminodiphényl (la benzidine) avec le même dihydroxyaldéhyde, apparaissent dans cette région des bandes pointues intenses, correspondant aux vibrations des groupements aminiques. De là résulte que la benzidine, n'aurait réagi dans les mêmes conditions de travail qu'avec une molécule de protocatechualdéhyde, fait remarqué aussi dans le cas de la base Schiff avec le β -résorcylaldéhyde [1]. Dans les spectres de toutes les combinaisons complexes étudiées apparaît dans la région 3400-3200 cm^{-1} seulement une bande large, sur laquelle on ne peut pas préciser des maximums d'absorption qui correspondent aux vibrations de valence des groupements OH phénoliques.

Tableau

No. crt.	Combinaisons	$\nu_a \text{NH}_2$	$\nu_s \text{NH}_2$	$\nu \text{C}=\text{O}$	δNH_2	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu_a \text{COO}^-$	$\nu_s \text{COO}^-$	$\nu \text{C}-\text{N}$	$\nu \text{C}-\text{O}$ (phénolique)
a. Combinaisons complexes avec la base Schiff du protocatechualdéhyde et 4,4'-diaminodiphénylméthane ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$)										
	Protocatechualdéhyde $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$			1650 ti						1193 ti 1169 ti
	$\text{Cu}(\text{Protocatechualdéhyde})_2$ $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_2$			1655 ti 1648 ti						1205 ti 1175 i
	$\text{Pb}(\text{Protocatechualdéhyde})_2$ $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_2$			1659 ti						1205 ti
	4,4'-($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$) ₂ CH ₂	3446 } 3415 } (double) i	3338 i		1630 i				1290 } 1279 } (double) mi	
1	La base Schiff $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$					1629 i 1623 i			1285 ti 1263 ti	1178 ti 1163 ti
2	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1638 ti	1579 ti	1410 i 1404 i	1298 ti 1285 ti 1265 ti	1205 ti 1280(u)i 1165 (u)m
3	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1639 ti	1580 ti	1410 ti 1403 ti	1298 ti 1283 ti (bande large)	1205 ti 1178(u)i 1165(u)m
4	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1637 ti	1579 ti	1410 ti 1404 ti	1295 ti 1280 ti (bande large)	1205(u)ti 1190(u)ti 1162(u)i

Tableau 2 (suite)

No. crt.	Combinaisons	$\nu_a \text{NH}_2$	$\nu_s \text{NH}_2$	$\nu \text{C}=\text{O}$	δNH_2	$\nu \text{C}-\text{N}$	$\nu_a \text{COO}^-$	$\nu_s \text{COO}^-$	$\nu \text{C}-\text{N}$	$\nu \text{C}-\text{O}$ (phénolique)
a. Combinaisons complexes avec la base Schiff du protocatechualdéhyde et 4,4'-diaminodiphénylméthane ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$)										
5	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1639 ti	1578 ti 1579 ti	1410 ti 1402 ti	1300 ti 1283 ti (bande large)	1203(u)ti 1193 ti 1165(u)m
6	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1640 ti			1300(u)i 1280 ti 1278 ti	1204 mi 1161 fm
b. Combinaisons complexes avec la base Schiff du protocatechualdéhyde et 2,7-diaminofluorène ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$)										
	2,7-Diaminofluorène 2,7-($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3$) $_2\text{CH}_2$	3394 ti 3378 ti	3310 ti			1618 ti 1632 i			1250 i	
7	La base Schiff $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$					1621 ti			1295 ti 1242 ti	1226 ti 1202 i
8	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1652 mi	1588 i	1427(u)m 1420(u)m	1291 i 1278(u)i	1232 m 1205(u)m
9	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1649 ti	1589 ti 1584 ti	1431(u)ti 1424(u)ti	1291 ti 1275 ti	1231 ti 1205(u)i
10	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1652 m 1650 m	1583 m	1420(u) m	1295 i 1278(u)m	1232 m 1206 m
11	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1652 ti	1588 ti	1436(u)ti 1420 ti	1291 ti 1282(u)ti	1231 ti 1203 ti

Tableau 2 (suite 2)

No. crt.	Combinaisons	$\nu_a \text{NH}_2$	$\nu_s \text{NH}_2$	$\nu \text{C}=\text{O}$	δNH_2	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu_a \text{COO}^-$	$\nu_s \text{COO}^-$	$\nu \text{C}-\text{N}$	$\nu \text{C}-\text{O}$ (phénolique)	
b. Combinaisons complexes avec la base Schiff du protocatechualdéhyde et 2,7-diaminofluorène ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$)											
12	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff}$					1652 i			1291(u)ti 1288 ti	1229i ‡ 1208(u)i ‡	
c. Combinaisons complexes avec la base Schiff du protocatechualdéhyde et 4,4'-diaminodiphényle ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$) (benzidine)											
	Benzidine $4,4'-(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	3390 i	3320 i			1615 i			1267 m		
13	Base Schiff (mono-) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	3372 i	3290 i 3295 i			1616 ti	1628 i		1265 ti	1196 m 1185 m 1172 m	
14	$(\text{CoCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$						1645 i	1588 ti	1421(u)i	1299ti 1274(u)ti	1221ti 1190(u)i
15	$(\text{NiCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$						1649 ti	1588 ti	1422(u)ti	1291ti 1275 ti	1231ti 1192(u)m
16	$(\text{CuCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$						1649 i 1648 i	1586 ti	1428(u)i	1300(u)ti	1229ti 1211(u)
17	$(\text{ZnCH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Base Schiff}$						1649 ti	1588 ti	1422(u)i	1298ti 1290ti 1287ti	1228ti 1212ti 1206(u)ti
18	$\text{Pb}_2 \cdot \text{Base Schiff}$						1650 (u)i 1644 i			1290(u)ti 1288ti 1284ti	1221i 1208(ui)

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

La bande correspondante à la vibration de valence $\nu_{C=O}$, apparaît pour le protocatechualdéhyde à 1650 cm^{-1} . En opposition avec les combinaisons complexes des bases Schiff du salicyaldéhyde [4] et du β -résorcylaldéhyde [1] avec des diamines aromatiques, dans le cas des combinaisons analogues avec les bases Schiff du protocatechualdéhyde, on remarque un léger déplacement des bandes $\nu_{C=N}$ de la région $1623-1616\text{ cm}^{-1}$ vers des numéros d'ondes supérieurs, à savoir vers $1652-1637\text{ cm}^{-1}$. Ce fait atteste que, entre l'atome d'azote du groupement $C=N$, qui est plus éloigné du groupement OH que dans le cas du salicyaldéhyde ou β -résorcylaldéhyde, et le métal il ne s'établit pas une liaison coordinative. Le remplacement de l'hydrogène du groupement OH , conduit très probablement aussi à un renforcement de la liaison $C=N$. C'est la superposition de la vibration $\nu_{C=N}$ de la région spectrale 1600 cm^{-1} avec d'autres vibrations, qui rend assez difficile à préciser sa position.

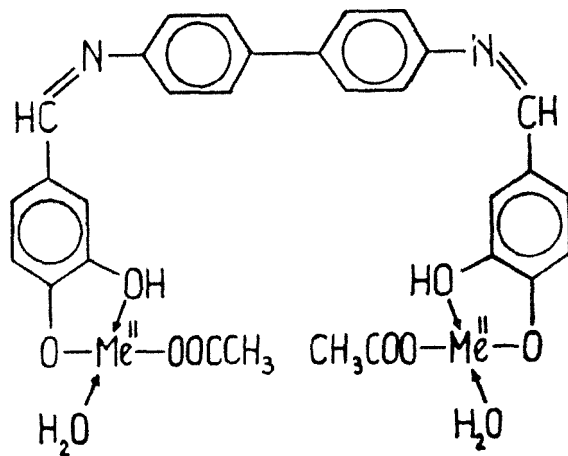
Les vibrations de valence asymétrique du ion carboxylate, ν_{COO^-} , apparaissent pour les combinaisons étudiées dans la région $1589-1560\text{ cm}^{-1}$. Les bandes correspondantes aux vibrations de valence symétriques ν_{COO^-} qui apparaissent dans la région spectrale $1436-1402\text{ cm}^{-1}$ sont superposées aux vibrations δ_{CH_2} aliphatique et avec d'autres vibrations.

Les bandes correspondantes aux vibrations ν_{C-N} , qui apparaissent pour les diamines libres dans le domaine $1290-1250\text{ cm}^{-1}$, et pour les bases Schiff respectives entre $1285-1242\text{ cm}^{-1}$, se déplacent dans les complexes vers des numéros d'ondes légèrement supérieurs, à savoir entre $1300-1275\text{ cm}^{-1}$.

On a attribuée les bandes de la région $1232-1162\text{ cm}^{-1}$, aux vibrations de valence $\nu_{C=O}$ phénolique.

Le rapport de combinaison entre le métal et la base Schiff est de 2 : 1 dans tous les complexes obtenus, chaque combinaison contenant aussi un anion CH_3COO^- pour chaque cation métallique excepté les combinaisons de Pb.

La structure des combinaisons complexes obtenues avec les bases Schiff à partir du protocatechualdéhyde avec les diamines aromatiques mises en travail et qui fonctionnent très probablement comme des liants tétradentés, peut être représentée de la façon suivante :



BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici, A. Doruțiu et M. Gal, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (2) (1971).
2. K. Freudenberg et W. Heel, Chem. Ber., **86**, 192 (1953).
3. J. Schmidt et W. Hinderer, Ber. dtsh. chem. Ges., **64** (2), 1793 (1931).
4. C. Gh. Macarovici et A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), 11, (1969).
5. V. V. Zelentsov et K. M. Suvorova, Zh. Neorg. Khim., 1968, **13** (9), 2505.

COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI DIFENILICI (XXVII)

Combinatii complexe ale unor metale bivalente cu baze Schiff de la diamine aromatice și protocatechualdehida (3,4-dihidroxibenzaldehida)

(R e z u m a t)

Se prezintă condițiile de sinteză a citorva combinații complexe noi, obținute cu acetatii de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Pb(II) și bazele Schiff de la 4,4'-diaminodifenilmetan, 2,7-diaminofluoren și 4,4'-diaminodifenil cu protocatechualdehida. Raportul de combinare dintre metal și baza Schiff este de 2:1 pentru toți complexii sintetizați, fiecare combinație conținând și cite un anion CH_3COO^- pentru fiecare cation metalic, cu excepția celor de Pb.

Din ușoara deplasare a benzilor corespunzătoare vibrației $\nu\text{C}=\text{N}$ din regiunea 1623–1616 cm^{-1} spre numere de undă mai mari, se poate trage concluzia că între metal și atomul de azot din gruparea $\text{C}=\text{N}$ nu se stabilește o legătură coordinativă.

Bazele Schiff luate în lucru funcționează foarte probabil ca liganzi tetradentați.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДИФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ (XXVII)

Комплексные соединения некоторых двухвалентных металлов с основаниями Шиффа от ароматических диаминов и протокатехуальдегида (3,4-дигидроксибензальдегида)

(Р е з ю м е)

Изложены условия синтеза некоторых новых комплексных соединений, полученных из ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Pb(II) и оснований Шиффа от 4,4'-диаминодифенилметана, 2,7-диаминифлуорена и 4,4'-диаминодифенила с протокатехуальдегидом. Соотношение соединения между металлом и основанием Шиффа является 2:1 для всех синтезированных комплексов, причём каждое соединение содержит и по одному аниону CH_3COO^- для каждого металлического катиона, за исключением катионов Pb.

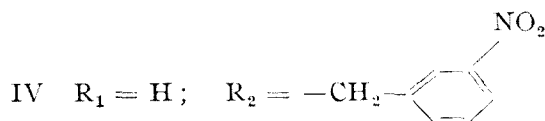
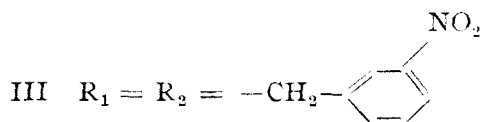
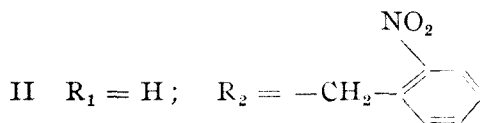
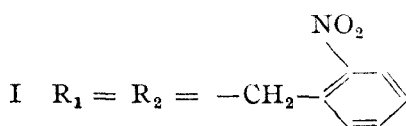
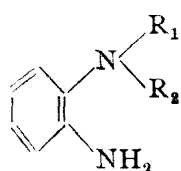
Из незначительного смещения полос, соответствующих вибрации $\nu\text{C}=\text{N}$ из области 1623–1616 cm^{-1} к большим волновым числам, можно сделать вывод, что между металлом и атомом азота из группировки $\text{C}=\text{N}$ не устанавливается координационная связь.

Основания Шиффа, взятые в работу, действуют очень вероятно как тетрадентатные связующие вещества.

N-NITROBENZILĂRI PRIN INTERMEDIUL TOSILAȚILOR DE NITROBENZIL

ILEANA GANEA și RUXANDRA ȚĂRANU

După cum s-a arătat în două lucrări anterioare [1, 2], prin acțiunea clorurii de *o*-nitrobenzil asupra *o*-fenilendiaminei se formează *N,N*-di(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (I) alături de *N*-(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (II); în cazul acțiunii clorurii de *m*-nitrobenzil rezultă izomerii meta corespunzători III și IV:

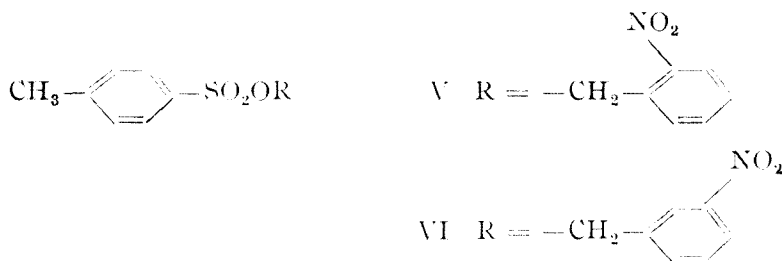


Structura asimetrică a produșilor *N,N*-disubstituiți I și III a fost dovedită atât pe cale chimică cât și spectrală (IR și NMR).

În lucrarea de față ne-a interesat obținerea celor doi derivați asimetric disubstituiți I și III, printr-o metodă mai ușor de efectuat, care să nu necesite utilizarea clorurilor de nitrobenzil [1, 2]-substanțe cu acțiune puternic vezicantă și greu de obținut în cazul izomerului orto.

Metoda alchilării cu ajutorul tosilatilor de *o*-, respectiv *m*-nitrobenzil (V, VI), s-a dovedit a fi avantajoasă în aceste reacții de *N*-nitrobenzilare.

Am preparat, prin metoda generală [3], plecând de la alcoolii *o*-, respectiv *m*-nitrobenzilici, și clorura acidului *p*-toluen sulfonic, tosilatii de *o*- și *m*-nitrobenzil (V, VI)



Cei doi tosilatii V și VI sînt substanțe care prezintă avantajul de a nu avea acțiunea vezicantă accentuată a clorurilor de nitrobenzil corespunzătoare.

Reacția de *N*-alchilare a *o*-fenilendiaminei efectuată cu ajutorul tosilaiilor V și VI decurge ușor, în soluție etanolică, cu formarea produșilor *N,N*-dinitrobenzilați I, III, și *N*-mononitrobenzilați II, IV, corespunzători. Randamentele în produșii *N*-substituiți prin această metodă sînt de același ordin de mărime cu cele obținute anterior [1, 2].

Identitatea produșilor *N*-nitrobenzilați ai *o*-fenilendiaminei obținuți prin intermediul tosilaiilor V și VI cu a celor rezultați sub acțiunea clorurilor de nitrobenzil asupra *o*-fenilendiaminei a fost dovedită prin probele amestecurilor precum și prin compararea spectrelor IR.

Partea experimentală

Tosilatul de o-nitrobenzil (V). Unui amestec de 10 g alcool *o*-nitrobenzilic, în 50 ml NaOH 10%, și 50 ml toluen, încălzit la 30–40°, i se adaugă sub agitare, în porțiuni — în interval de cea 1 oră — 12 g clorură de tosil. Se încălzește apoi timp de 4 ore pe baia de apă la fierbere. Stratul toluenic se spală cu apă. După îndepărtarea solventului, reziduul se recrystalizează din etanol. Cristale sidefii cu p.t. 95°. Randament 5 g.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ (307,3)	calculat	C	54,71	H	4,26	N	4,55	S	10,42;
	găsit	C	55,17	H	4,42	N	4,81	S	9,80.

N,N-Di(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (I). O soluție formată din 1,2 g *o*-fenilendiamină și 2,5 g tosilat de *o*-nitrobenzil (V) în 30 ml etanol se fierbe pe baia de apă timp de 2 ore. După răcire se filtrează, obținindu-se 2 g de produs brut. Se suspendă în alcool apos, se alcalinizează și după filtrare se recrystalizează din etanol. Depun cristale aciculare galben deschis cu p.t. 129–130°. Randament 1 g. Identitatea substanței obținute în acest mod cu cea cunoscută [1] a fost dovedită prin proba amestecului — p.t. fără depresiune — și spectre IR.

N-(*o*'-nitrobenzil)-*o*-fenilendiamina (II). Soluția etanolică rămasă de la recrystalizarea substanței I se diluează cu apă. Precipitatul se recrystalizează din etanol. Depun cristale cărămizii, cu p.t. 103–104°. Identică — proba amestecului spectru IR — cu substanța II preparată anterior [1].

Tosilatul de m-nitrobenzil (VI). Se lucrează ca în cazul obținerii tosilatului V.

Pornind de la 10 g alcool *m*-nitrobenzilic se obțin 5,60 g tosilat VI, sub formă de cristale sidefii cu p.t. 89–91°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$ (307,3)	calculat	C	54,71	H	4,26	N	4,55	S	10,42;
	găsit	C	54,61	H	4,19	N	4,88	S	9,42.

N,N-Di(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (III). Se lucrează ca în cazul obținerii substanței I. Pornind de la 2 g o-fenilendiamină și 4 g tosilat de m-nitrobenzil (VI) se obțin 0,8 g amină II. Identitatea cu substanța preparată anterior pe altă cale [2], se dovedește prin proba amestecului și spectrul IR.

N-(m'-nitrobenzil)-o-fenilendiamina (IV). Se lucrează ca în cazul obținerii substanței II. Purificarea s-a făcut prin intermediul clorhidratului. Identică -- IR, proba amestecului -- cu amina obținută pe altă cale [2].

(Intrat în redacție la 5 aprilie 1971)

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. E. Drahowzahl și D. Klaman, Monatshefte für Chemie, **82**, 452 (1951).

N-НИТРОБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ НИТРОБЕНЗИЛОВЫХ ТОСИЛАТОВ

(Резюме)

Описано получение *N,N*-ди(*o'*-нитробензил)-*o*-фенилендиамин (I), *N*-(*o'*-нитробензил)-*o*-фенилендиамин (II) и соответствующих *m*-нитробензилированных изомеров III и IV, полученных раньше путём конденсации *o*- и *m*-нитробензиловых хлоридов *o*-фенилендиамином [1,2].

В работе получены амины I, II, III и IV путём замещения хлоридов *o*- и *m*-нитробензиловыми тосилатами (V и VI) в качестве нитробензилирующих агентов.

N-NITROBENZYLATIONS PAR L'INTERMÉDIAIRE DES TOSILATES DE NITROBENZYLE

(Résumé)

Les auteurs décrivent la préparation de *N,N*-di(*o'*-nitrobenzyle)-*o*-phénylènediamine (I), de *N*-(*o'*-nitrobenzyle)-*o*-phénylènediamine (II) ainsi que des isomères *m*-nitrobenzylates correspondants III et IV, préparés antérieurement par condensation des chlorures de *o*-et *m*-nitrobenzyle avec *o*-phénylènediamine [1, 2].

Le présent travail expose que l'on a obtenu les amines I, II, III et IV en remplaçant les chlorures par les tosilates de *o*- et *m*-nitrobenzyle (V et VI) comme agents nitrobenzylants.

THE REACTION BETWEEN CHROMATE AND THIOSULFATE (IV)

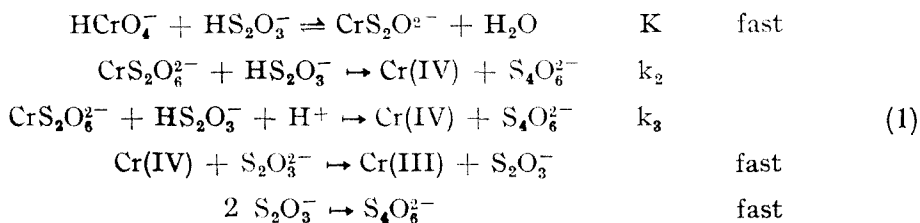
The influence of copper (II) and iron (II) ions upon the reaction

IOAN CĂDĂRIU and IOAN BALDEA

Introduction. It is known that many ions of the first transition series, showing variable oxidation numbers, have an induction or catalytical effect upon a large number of redox reactions. Their catalytical influence occurs often by modifying the stoichiometry and increasing the rate of one or another path of the reaction, yielding different final products.

In usual circumstances, the reaction between thiosulfate and chromate in acid media produces sulfate and tetrathionate [1]. If the reaction is carried out in the presence of Copper (II) ions, only tetrathionate is formed. Isvetanovič and Relosavljevič [2] and later Rao and Sarma [3] used Cu(II) as a catalyst in this reaction, with analytical purposes, working out direct titration methods. Their measurements were performed in weak acid media. In a previous paper, Baldea and Niac [4] had studied the kinetics of the reaction between chromate and thiosulfate in relative strong acid media and thiosulfate excess, when tetrathionate was the main product of oxidation. Similar results were obtained by Howlett et al. [5] in the pH range 4–5.

The experimental kinetics, the stoichiometry and the direct or indirect identification of intermediate compounds led us to suppose the following mechanism [4]:



This mechanism contains two parallel bielectronic rate determining paths involving thiosulfatochromate, followed by a rapid electronic step.

It seems to be of interest whether ions of the first transition series like Copper(II) — one-equivalent oxidizing agent — or Iron(II) — one-equivalent reducing agent — have any effect on the rate or on the mechanism of the reaction under consideration.

Experimental Section. Analytical grade chemicals were used throughout the study without further purification. The stock solutions were freshly prepared in twice distilled water and diluted to the requested concentration of each kinetic run.

The reaction was followed by spectrophotometrical means, using a Zeiss V.S.U.-1 spectrophotometer, equipped with a recording universal Zeiss G-1 B-1 compensator. This device was able to record the transmitted light against the time on the recording paper, while it moved with a constant velocity of 30 cm.min⁻¹.

The mixing of the reagent solutions was made by means of a temperature controlled injecting device, described previously [6]. 1 ml solution of KHCrO₄, HClO₄ or KHCrO₄, HClO₄ and Fe(NO₃)₃ was rapidly injected into 4 ml solution of Na₂S₂O₃, NaClO₄, CuSO₄ or FeSO₄, contained in a spectrophotometric cell of 1 cm path length. The mixing time was less than 0.4 seconds.

The reaction was carried out at constant temperature, acidity and ionic strength. Temperature was kept constant at 25.0 ± 0.1°C by circulation of water from a Wobser U-8 thermostat through a jacket which surrounded the cell, to a temperature bath where the flasks with the reagent solutions were placed. The ionic strength was adjusted to 0.1 with 1 M NaClO₄ solution. Atmospheric oxygen was removed from solutions by bubbling natural purified methane gas.

The progress of the reaction was followed at 420 nm wavelength in the case of Cu(II) ions and at 373 nm in the case of Fe(II) ions. The spectral slit width was 1.2 nm in both cases. At 420 nm, when the thiosulfate and Cu(II) ions solutions were transparent, the kinetic records gave the disappearance of CrS₂O₆²⁻ ion, which contained more than 95% of Cr(VI) present in solution, if the thiosulfate was in a large excess. At 373 nm, HCrO₄⁻ and CrS₂O₆²⁻ ions had the same molar absorptivity, while S₂O₃²⁻ and Fe(II) ions solution was unabsorbant. FeS₂O₃⁺ and FeCrO₄⁺ ions had some proper absorbance, but their concentrations were very small. The kinetic records gave the disappearance of total actual Cr(VI) species. At these wavelengths the low concentration of the formed Chromium(III) showed no detectable absorbance.

Results and discussions. 1. *The influence of copper (II) ions.* Some preliminary experiments showed a strong catalytical effect of Cu(II) ions upon the reaction rate. If the reaction was started without Cu(II) ions, and after few seconds the solution of CuSO₄ was rapidly introduced into the reaction mixture, the slope of the record increased at once and the process was accomplished very fast. At low concentrations of Cu(II) ions, the rate of the redox reaction increased in a measurable manner and we were able to plot the kinetic curves with our technique.

The influence of Cu(II) ions was studied at two thiosulfate concentrations of 3 and 6 × 10⁻³ mol/l, with 4 × 10⁻⁴ mol/l HCrO₄⁻ and 10⁻² mol/l free acidity, in the range of catalyst concentration from 4 × 10⁻⁶ to 4 × 10⁻⁵ mol/l.

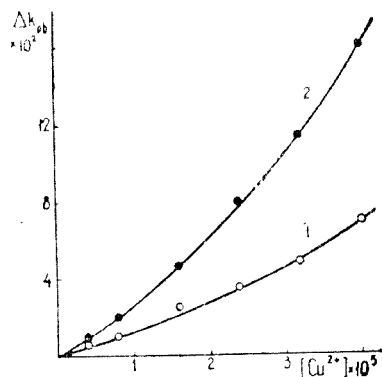


Fig. 1. Plot of the difference $k_{ob} - k_{ob}^0$, versus catalyst concentration. 1. $[S_2O_3^{2-}] = 3 \times 10^{-3}$ and 2. $[S_2O_3^{2-}] = 6 \times 10^{-3}$.

For all experiments under these conditions, graphs of the log. of the absorbance as a function of time were linear. This meant that the reaction obeyed a first order rate law, the slopes of the graphs giving the rate constants. The absorbance of the solution was proportional to the CrS₂O₆²⁻ concentration or, in a good approximation, to the total Cr(VI) concentration. The mean values of pseudomonomolecular rate constants k_{ob} as well as other values derived from them, are registered in Table 1 at different Copper(II) concentrations.

Plotting the difference Δk_{ob} between the specific rates in the presence of Cu(II) ions k_{ob} , and in their absence k_{ob}^0 , versus the catalyst concentration, two parabolic curves were obtained, as they could be seen in figure 1. The form of these

Tabel 1

Kinetic data on catalyzed reactions by Cu(II)
 $\mu = 0.1$, $t = 25.0$ C. $[KHCrO_4] = 3 \times 10^{-4}$ and $[H^+] = 10^{-2}$

$[Na_2S_2O_3] \times 10^3$	$[Cu^{2+}] \times 10^2$	k_{ob} s^{-1}	Δk_{ob} s^{-1}	$\frac{\Delta k_{ob} \times 10^{-5}}{[Cu^{2+}] [S_2O_3^{2-}]}$
3.0	0.0	0.042	—	—
	0.4	0.0483	0.0063	(5.25)
	0.8	0.0520	0.0100	4.16
	1.6	0.0643	0.0223	4.63
	2.4	0.0765	0.0345	4.80
	3.2	0.0902	0.0482	5.03
	4.0	0.1120	0.0700	5.83
6.0	0.0	0.0874	—	—
	0.4	0.0970	0.0096	4.00
	0.8	0.1070	0.0196	4.08
	1.6	0.1330	0.0456	4.75
	2.4	0.1680	0.0806	5.62
	3.2	0.2010	0.1136	5.91
	4.0	0.2480	0.1606	6.69

curves suggested the concurrence of two parallel processes, one of first order and the other of the second order with respect to the Cu(II) ion concentration. The order with respect to the catalyst was found to be 1.42. Considering the difference Δk_{ob} at the same Cu(II) concentration, one might observe that this value increased twice when the thiosulfate concentration was risen from 3×10^{-3} to 6×10^{-3} mol/l at low Cu(II) concentration, and more than twice at higher Cu(II) concentration. This led to the conclusion that the order with respect to the thiosulfate in the catalytical process was one at low Cu(II) concentrations and larger than one at higher concentrations. If one takes into account the above considerations, an equation which describes the curves in figure 1 could be written:

$$k_{ob} - k_{ob}^0 = k_1' [Cu^{2+}] [S_2O_3^{2-}] + k_2' [Cu^{2+}]^2 [S_2O_3^{2-}]^2 \quad (2)$$

where

$$k_{ob}^0 = \frac{K}{3} \left\{ k_2 + k_3 [H^+] \frac{[HS_2O_3^-]^2}{1 + K[HS_2O_3^-]} \right\}$$

a constant under given condition of acidity and thiosulfate excess [4].

By transformation of the equation (2) a linear form was derived:

$$\frac{k_{ob} - k_{ob}^0}{[Cu^{2+}][S_2O_3^{2-}]} = k_1' + k_2' [Cu^{2+}] [S_2O_3^{2-}] \quad (3)$$

The thiosulfate being in excess, the left member of the equation (3) depends linearly upon the Cu(II) ion concentration. This linear dependence is shown in figure 2. From the parameters of the straight line the values of k_1' and $k_2'(S_2O_3^{2-})$

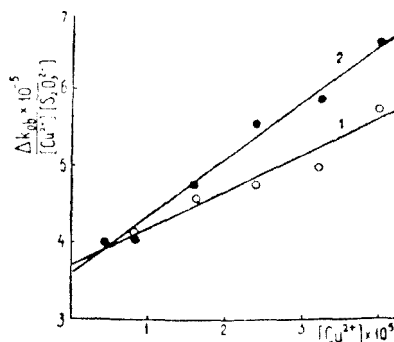


Fig. 2. Plots of the left-hand side of equation (3) against the catalyst concentration.

were obtained. Using the least square method, the calculated rate constants k_1 and k_2 are:

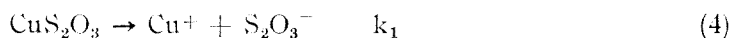
$$k_1 = (3.6 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad k_2 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{11} \text{ mol}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$\text{at } (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 \times 10^{-3} \quad \text{and}$$

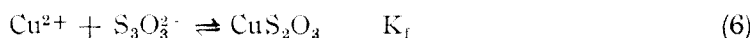
$$k_1 = (3.8 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad k_2 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{11} \text{ mol}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$\text{at } (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3 \times 10^{-3}.$$

In the presence of Copper (II) ions the reaction yields only tetrathionate. This suggests that the catalytic mechanism is quite different from the uncatalysed one. Cu(II) ions oxidize the thiosulfate to tetrathionate and at the same time are reformed by Cr(VI). Niac [7a] had shown that in the direct reaction between Cu(II) and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ the CuS_2O_3 complex was formed — as a first step in the process. Using the stopped flow technique Taube and Niac [7b] had found the concurrence of two parallel processes, mono- and bimolecular respectively, bringing about the decay of the copper thiosulfate. Our measurements lead to the same conclusion, but under our conditions the catalyzed reaction competes with the direct oxidation of thiosulfate by chromate. The decay of the colour of Cr(VI) is caused by its reduction by Cu(I), the product of the reaction between Cu(II) and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. If the reaction between Cr(VI) and Cu(I) is faster than the one between Cr(VI) and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, the catalytic effect of Cu(II) on the process is easy to understand. In this way, the rate determining steps of the reaction are as follows:



Taking into account the rapid formation preequilibrium



the equation (2) may be written:

$$\begin{aligned} k_{ob} - k_{ob}^0 &= \frac{k_1'}{K_f} [\text{CuS}_2\text{O}_3] + \frac{k_2}{K_f^2} [\text{CuS}_2\text{O}_3]^2 \\ &= k_1[\text{CuS}_2\text{O}_3] + k_2[\text{CuS}_2\text{O}_3]^2 \end{aligned} \quad (7)$$

If a value of 10^2 M^{-1} is admitted for the formation constant K_f , by analogy with the formation of FeS_2O_3^+ [8] the calculated values $k_1 = (3.7 \pm 0.4) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = (1.5 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ are in a good agreement with the direct determinations by Taube and Niac [7b].

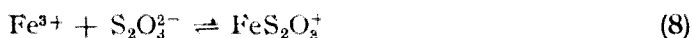
2. *The influence of iron (II) ions.* Iron (II) has a less important effect upon the rate than Copper(II). At very low concentration (less than 10^{-5} mol/l) the

effect was unobservable. The preliminary investigations revealed an acceleration of the reaction by Fe(II) and a retardation by Fe(III).

The influence of both Fe(II) and Fe(III) was investigated at a thiosulfate concentration of 6×10^{-3} mol/l, at constant acidity of 10^{-2} mol/l, a chromate ion concentration of 4×10^{-4} mol/l in the range of Fe(II) ion concentration from 3.95×10^{-5} to 1.9×10^{-4} mol/l and Fe(III) ion concentration from 4.18×10^{-5} to 1.254×10^{-4} mol/l.

Under these conditions the reaction showed a first order dependence on the total Cr(VI) concentration, up to 80% degree of transformation. The rate constants were calculated from the slopes of the graphs $\log(A - A_{\infty})$ versus time. It was necessary to subtract the final absorbance A_{∞} , since the ions like FeS_2O_3^+ or FeCrO_4^+ showed a weak absorption in the used spectral range.

It is worth mentioning that the reaction presents an induction period only in the presence of Fe(III) ions. This induction period is shortened by adding Fe(II) ions to the reaction mixture. The inhibitory action of Fe(III) ions is illustrated in Table 2. The second column contains the first order rate constants within the induction period for several Fe(III) ion concentrations. The specific rate decreases with the increasing of the Fe(III) concentration. The inhibition of the reaction by Fe(III) may be interpreted in terms of the formation of FeS_2O_3^+ [8] and FeCrO_4^+ [9] complexes. Both compounds involve the reactant species of the principal redox process by rapid equilibria:



When the reaction was carried out in the presence of such a powerful Fe(III) complexing agent as polyphosphate, this effect was minimized.

After the induction period the observed first order velocity constants are larger than in the absence of iron(III) (see the third column of Table 2). The rise of the rate at the beginning of the reaction up to the maximum, may be attributed to the generation of Fe(II) ions in the relative slow reaction between thiosulfate and iron(III) [10].

If the reaction mixture contains only iron(II) species at the beginning, the reaction proceeds faster than in their absence. The kinetic data obtained under various conditions in the presence of either Fe(II) or both Fe(II) and Fe(III) ions are given in Table 3. The values in Table 3 are the means of 3 — 5 individual runs.

The change of the Cr(VI) — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reaction rate by Fe(II) could be understood only by admitting a competition between Fe(II) and thiosulfate for the oxidant species, since the Cr(VI) — Fe(II) reaction is more rapid than the Cr(VI) —

Table 2

Kinetic data within induction period and after it at Fe(III) ion influence on the reaction

$\mu = 0.1$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $[\text{KHCrO}_4] = 4 \times 10^{-4}$, $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ and $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 6 \times 10^{-3}$

[Fe(III)] $\times 10^5$	$k_{\text{ob}} \text{ s}^{-1}$ within induction period	$k_{\text{ob}} \text{ s}^{-1}$ after induction period
4.18	0.087	0.144
8.36	0.077	0.147
12.54	0.064	0.160

Table 3

Kinetic data in the presence of iron species

 $\mu = 0.1$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $[\text{KHCrO}_4] = 4 \times 10^{-4}$, $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ and $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 6 \times 10^{-3}$

Without Fe(III)			[Fe(III)] = 4.18×10^{-5}		
[Fe(II)] $\times 10^4$	k_{ob} s $^{-1}$	Δk_{ob} s $^{-1}$	[Fe $^{2+}$]/[Fe $^{3+}$]	k_{ob} s $^{-1}$	Δk_{ob} s $^{-1}$
0.0	0.0874	—	—	—	—
0.379	0.131	0.044	0.907	0.115	0.0276
0.758	0.158	0.071	1.813	0.138	0.0506
1.137	0.173	0.086	2.720	0.156	0.0683
1.516	0.194	0.107	3.627	0.174	0.0866
1.896	0.197	0.110	4.535	0.196	0.1080

— $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reaction [11]. At the highest Fe(II) ion concentration used in this work, the ferrous ions reacted only with about 15% of the total Cr(VI), in the absence of thiosulfate, and this reaction was accomplished within 6–8 seconds. The mechanism probably implies the steps involving iron(II) species. Additional support for this runs out from the fact that the dependence of the observed rate constant k_{ob} , or the differences $k_{ob} - k_0$ to the ferrous ion concentration is not linear, as shown in figure 3.

In the presence of both Fe(II) and Fe(III) ions the increase in the rate is not so prominent. A plot of Δk_{ob} against the ratio $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ shows a good linearity (see figure 4). This dependence is consistent with the rate law:

$$\text{Rate} = k'' \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} [\text{Cr(VI)}] \quad (10)$$

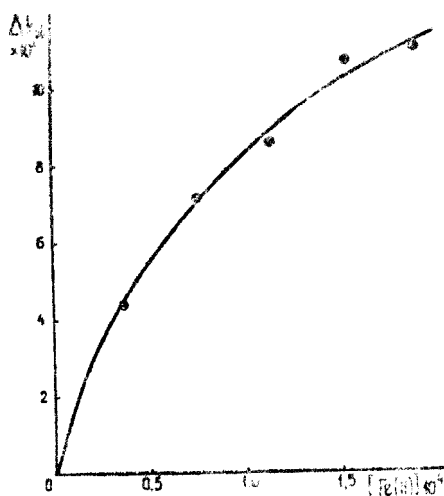


Fig. 3. Plot of the difference $k_{ob} - k_0$ versus ferrous ion concentration.

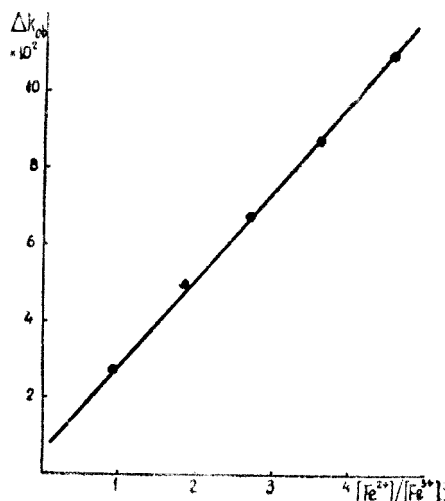
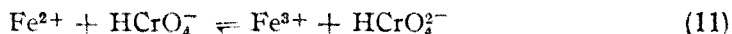


Fig. 4. Linear dependence of difference $k_{ob} - k_0$ on the ratio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

for the process involving iron species. The apparent first order rate constant as derived from the slope of the graph in figure 4 is $(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. It seems that the succession of the elementary steps in the presence of iron species must be different from the mechanism in the presence of copper(II) ions. The first order with respect to Fe^{2+} and the order -1 with respect to Fe^{3+} suggests a preliminary rapid equilibrium:

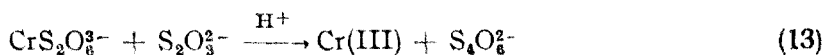


The existence of such equilibrium has been previously postulated from kinetic or induction data [11, 12]. This equilibrium explains another inhibitory behaviour of the ferric ion, apart from its bonding to the reactants.

We suppose that the increase of the rate is due to an induction mechanism, as in the case of iodide oxidation by chromate in the presence of $\text{Fe}(\text{II})$ ions. Unfortunately, we could not perform the measurements to get the limiting induction factor, because the $\text{Fe}(\text{III})$ formed during the process, reacted with the thiosulfate present in a large excess. If we lower the thiosulfate concentration, the direct mechanism becomes quite different and sulfate is formed in larger amounts. However, a comparison between the mechanism (1), the iodide oxidation and its induced oxidation, gave us some support for our supposition. These mechanisms proposed by Westheimer [12] and Howlett [13] contained the sequence of the one-electron or two-electron steps yielding $\text{Cr}(\text{V})$ or $\text{Cr}(\text{IV})$ as active intermediate products. When $\text{Cr}(\text{V})$ appears the process proceeds more rapidly. It is possibly that the same sequence of mono-equivalent or bi-equivalent steps plays a role in the rise of the rate. If either equilibrium (11) or the following one



acts, the $\text{Cr}(\text{V})$ species is formed. It may condense with thiosulfate and the condensed compound may react with another thiosulfate ion in the acid medium to yield $\text{Cr}(\text{III})$ and tetrathionate as the final products.



If such elementary steps are accepted, the following rate law can be derived for the induced reaction at constant acidity:

$$\text{Rate} = k \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 [\text{Cr}(\text{VI})] \quad (14)$$

The equation (14) agrees with the empiric rate law (10), where k is $k''/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2$. The calculated induction rate constant is $(6.0 \pm 0.9) \times 10^2 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Studies concerning reactions between chromate and other thiocompounds, at present being undertaken in our laboratories, will aid to make clear our paper's results.

The authors are indebted to Dr. G. Niac for fruitful discussions and for data concerning the reaction between Copper(II) and thiosulfate.

REFERENCES

1. J. M. Bell, J. Phys. Chem., **7**, 61 (1903); E. Stiasny, and B. M. Das, J. Soc. Chem. Ind., **31**, 735 (1912); L. Meunier, Chim. et Ind., **1**, 275 (1918).
2. P. J. Isvetanovic, and S. Relosavljevic, Bull. Soc. Chim. Belgrad., **11** (1/2), 63 (1940-1946).
3. V. P. R. Rao and B. V. S. Sarma, Anal. Chem., **37**, 1373 (1965).
4. I. Baldea and G. Niac, Inorg. Chem., **9**, 110 (1970).
5. M. I. Edmonds, K. E. Howlett and B. L. Wedzicha, J. Chem. Soc., **1970 A**, 2866.
6. I. Baldea, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14** (2), 77 (1969).
7. a. G. Niac, Teză de disertație, Cluj, 1961; b. H. Taube and G. Niac, unpublished work.
8. I. Cădariu, G. Niac and L. Oniciu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7** (1), 27 (1962).
9. J. H. Espenson, and S. R. Helzer, Inorg. Chem., **8**, 1051 (1969).
10. G. Niac and I. Cădariu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **4** (2), 25 (1959).
11. J. H. Espenson and E. L. King, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3328 (1963).
12. R. Luther and T. F. Rutter, Z. anorg. Chem., **54**, 1 (1907); G. Wagner and W. Preiss, Z. anorg. Chem., **168**, 265 (1928); H. F. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
13. K. E. Howlett and S. Sarsfield, J. Chem. Soc., **1968 A**, 683.

REAȚIA DINTRE CROMAT ȘI TIOSULFAT (IV)

Influența ionilor cupru(II) și fier(II) asupra reacției

(Rezumat)

Ionii Cu(II) au o puternică acțiune catalitică asupra reacției dintre cromat și tiosulfat. Creșterea vitezei procesului redox este explicată prin ocolirea mecanismului direct, ionii Cu(II) oxidind tiosulfatul la tetratonaț și fiind reformați de către Cr(VI). S-a găsit concurența a două procese implicind ionii Cu(II) și tiosulfatul, unul monomolecular și altul bimolecular față de tiosulfatul de cupru. Constantele catalitice sînt $k_1 = (3,7 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ și $k_2 = (1,5 \pm 0,5) \times 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la 25°C și forță ionică 0,1.

Ionii feroși accelerează și ionii ferici inhibă reacția studiată. Acțiunea acestora a fost explicată printr-un mecanism inductiv. Ionul Fe(II) formează cu Cr(VI) într-un echilibru Fe(III) și Cr(V), ultimul fiind un intermediar activ. Acesta reacționează cu doi ioni tiosulfat formînd Cr(III) și tetratonaț. Constanta de viteză a reacției induse s-a găsit de $(6,0 \pm 0,9) \times 10^2 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ la 25°C, forță ionică 0,1 și aciditate constantă de 10^{-2} mol/l .

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ХРОМАТОМ И ТИОСУЛЬФАТОМ (IV)

Влияние ионов меди(II) и железа (II) на реакцию

(Резюме)

Ионы Cu(II) оказывают сильное каталитическое действие на реакцию между хроматом и тиосульфатом. Повышенные скорости окислительно-восстановительного процесса объясняется обходом прямого механизма, причём ионы Cu(II) окисляют тиосульфат, образуя тетраатонат, и преобразуются Cr(VI). Найдена сходимость двух процессов, вовлекающих ионы Cu(II) и тиосульфат, один одномолекулярный, а другой двухмолекулярный по отношению к тиосульфату меди. Каталитические константы следующие: $K_1 = (3,7 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ и $K_2 = (1,5 \pm 0,5) \times 10^7 \text{ l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, при 25°C и ионной силе 0,1.

Ионы Fe(II) ускоряют, а ионы Fe(III) ингибируют изученную реакцию. Их действие объясняется индуктивным механизмом. Ион Fe(II) образует с Cr(V) в одном равновесии Fe(III) и Cr(V), последний будучи активным посредником. Он реагирует с двумя ионами тиосульфата, образуя Cr(III) и тетраатонат. Константа скорости индуктированной реакции была $(6,0 \pm 0,9) \times 10^2 \text{ l}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ s}^{-1}$ при 25°C ионной силе 0,1 и постоянной кислотности 10^{-2} моль/л .

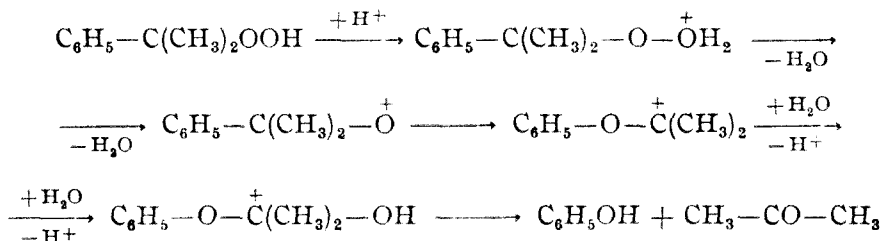
CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE CATALITICAL
ACTIVITY OF SOME $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ SYSTEMS IN THE
DECOMPOSITION REACTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE (III)

The reaction mechanism

AUGUSTIN POP and LIVIU CORMOȘ

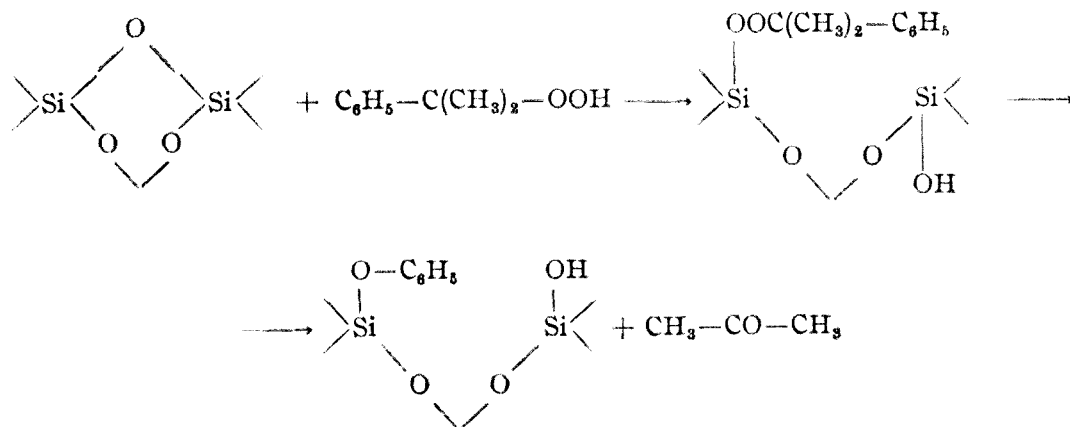
Due to the ever increasing phenol quantities required as raw material in various branches of the chemical industry, it is a problem of great importance and actuality to find some new and more economic methods of obtaining the phenol. In industry at present the decomposition of the cumene hydroperoxide is made by using a 10% sulphuric acid watery solution as catalyser. However this procedure has some inconveniences such as: the need of concentrating the cumene hydroperoxide, equipment corrosion, the formation of large quantities of waste by-products, etc. In order to avoid these inconveniences, as well as other ones, the researchers focused their attention on finding new possibilities of decomposing the cumene hydroperoxide, especially in heterogeneous catalysis [1-17].

The reaction mechanism proposed and accepted today for the process of cumene hydroperoxide decomposition in homogeneous catalysis implies the formation of a cation with positive charge at oxygen, it is formed by accepting a proton which undergoes a transposition similar to the Wagner-Meerwein one, by migration of the aryl group from carbon to oxygen and by proton migration as well. Finally a C-O bond is broken. Schematically this mechanism can be written like this:

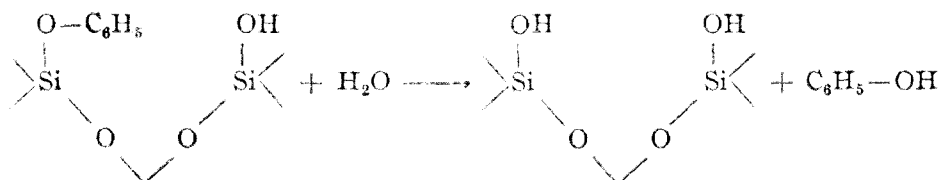


In view of studying the decomposition of the cumene hydroperoxide on strong acid cationites [6, 9, 11, 18], it is supposed that the reaction mechanism which takes place is the formation of a ring protonated complex of the hydroperoxide which, by decomposition, passes into phenol and acetone.

The study of the cumene hydroperoxide decomposition on silicagel [15] allowed elaborating a reaction mechanism based on a chemisorbtion phenomenon which appears on the partially dehydrated silicagel surface. This mechanism is :



The phenol desorbition on the silicagel surface takes place with water vapours when OH groups are formed :



In some previous papers we have started an ample study on the decomposition of the cumene hydroperoxide, one of the main steps in producing phenol by "cumene" procedure, on synthetic systems of aluminosilicagels.

On the basis of these researches we try to present a reaction mechanism of the cumene hydroperoxide decomposition on the studied systems. The study of the experimental data presented in table 1 allows following the variation of the rate constant at 30°C on the 33.58% Al_2O_3 composition system depending on the total protonic and nonprotonic acidity variation of the system. In this table both acidities and the rate constant are referred to the mass unit of the catalyser.

The fact is known that the total acidity of the aluminosilicagel systems remains constant in the range of 350–700°C temperature [17, 20] with a maximum difference of $\pm 2\%$ from the average value. The protonic acidity decreases gradually with the increase of the temperature of the thermic treatment and with the water loss in the system. The nonprotonic acidity increases gradually.

Out of the presented data it is ascertained that the rate constant increases almost linearly to the acidity of 1,700 mval/g together with the increase of the nonprotonic acidity. This acidity corresponds to a 580°C temperature of thermic treatment and to a rate constant of $5.220 \cdot 10^{-1}$ (table 1).

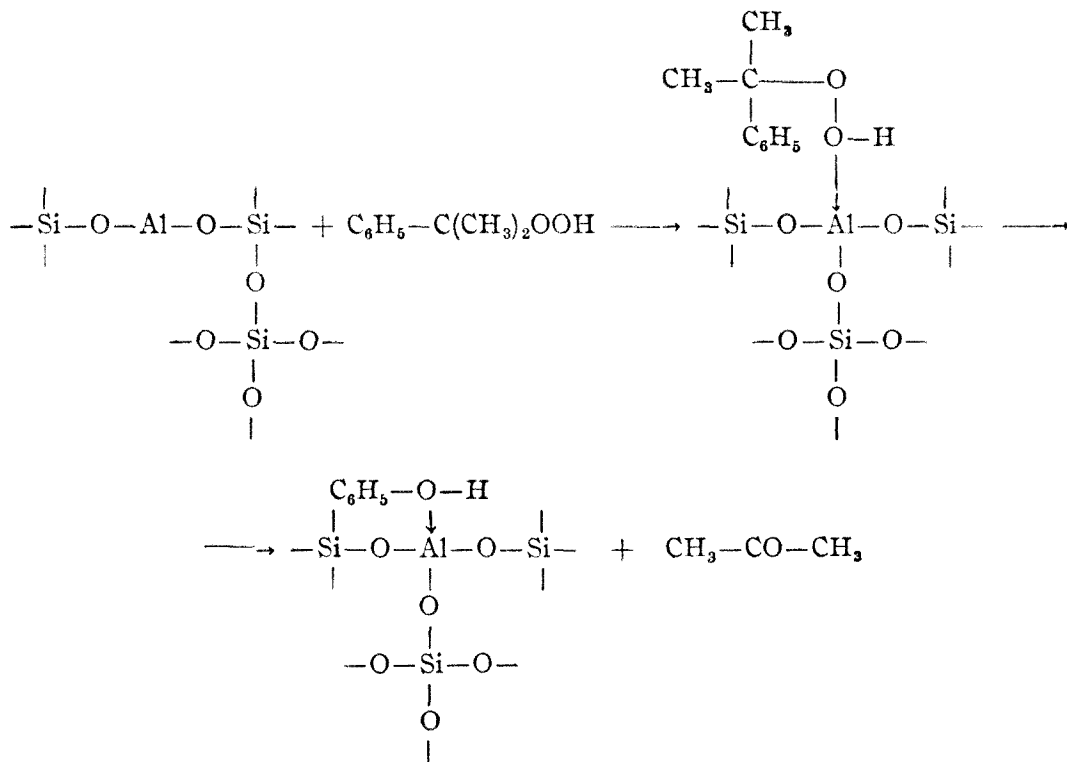
Table 1

Variation of the rate constant in accordance with catalyser acidity

Termical treatment temperature °C	300	350	420	500	580	650	700	800
Total acidity mval/g	1.927	1.966	1.976	1.016	2.048	2.036	2.009	0.922
Protonic acidity mval/g	1.270	1.056	0.799	0.650	0.361	0.256	0.172	0.055
Non protonic acidity mval/g	0.655	0.930	1.200	1.339	1.700	1.770	1.825	0.828
Rate constant $k \cdot 10^{-3} \cdot \text{minut}^{-1}$	1.010	1.870	3.604	4.211	5.220	4.314	3.881	1.650

The conclusion is evidently drawn that the decomposition of the cumene hydroperoxide on aluminosilicagel synthetic systems studied by us is due to the non-protonic acidity, the protonic acidity having only minor catalytic effects.

On the basis of these observations the following reaction mechanism is considered probable:



The hydroperoxide molecules are adsorbed on the nonprotonic acidity centers of the solid system due to the nonparticipant electron pairs of the atom of outer oxygen. The structure of the cumene hydroperoxide, starting from the idea that it is a substituted oxygen hydroperoxide, is that of oxygenated water [21]. The molecule of cumene hydroperoxide has a tertiary carbon with bonds placed like a regular tetrahedron. These bonds are saturated with a phenil radical and two metil groups, the fourth being linked to the oxygen atom. According to the struc-

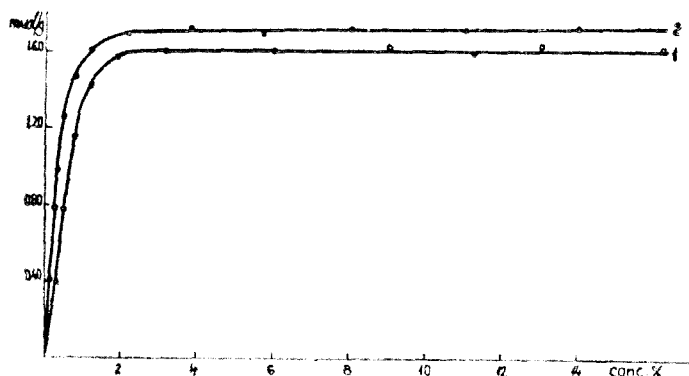


Fig. 1. The adsorption isotherms of the solution: 1. acetone-cumene; 2. phenol-cumene.

ture of the oxygenated water the angles between the C—O and O—O bonds should be 95° , the O—O and O—H bonds forming an angle of 95° too. The O—O and O—H bonds give a surface which is perpendicular on the benzenic ring. Owing to the great volume of the substituents grafted on the tertiary carbon atom the angle between the C—O and O—O bonds may be slightly larger than 95° .

In this configuration the distance between the phenil and the outer oxygen atom is nearly identical with that of the C—C bond and, consequently, the transposition of the phenil group in this adsorbed state is very probable. When the acetone molecule is removed the phenol remains adsorbed on the catalyser surface being desorbed by a new molecule of hydroperoxide.

There are other experimental data which support this mechanism. So, in fig. 1 there are presented the adsorption isotherms of acetone and phenol in cumene solution.

It is clearly revealed that after decomposition the phenol remains adsorbed on the catalyser, but its molecules can be further desorbed by new cumene hydroperoxide molecules.

If the phenol and the acetone resulted in the first minutes of the cumene hydroperoxide decomposition reaction are dosed [22–24] it is ascertained that the phenol quantity is smaller than the corresponding stoichiometric quantity of acetone. These data also prove the fact that the last partner adsorbed on the catalyser is the phenol.

In all the calculations and kinetic determinations a first order reaction in comparison with the hydroperoxide was strictly verified. Calculating the correlation factor for the linearity of the first order kinetic equation this appears between the values of 0.98–1.12 confirming the reaction order. We consider that the main step of this reaction mechanism is the decomposition of the adsorbed complex.

Experimental. For plotting the curves of the adsorbed isotherms we used solutions of various concentrations, between 0.5–20% in weight, of acetone and phenol in cumene solution. The catalyser samples were treated with different quantities of these solutions. The determination of the adsorbed acetone and phenol was made refractometrically (a standard diagram for each of them being made beforehand).

In fig. 2 and 3 there are given the standard diagrams of the following solutions: acetone-cumene and phenol-cumene.

All the determinations were done at 20°C.

The following substances were used:

— pure cumene which was distilled, dried on CaCl_2 and purified by being passed through a column over a silicagel stratum activated at 135°C, of 0.2–0.3 granulation. Following these processings the cumene has 153°C boiling temperature and $n_D^{20} = 1.4917$ refraction index as compared to the 1.49145 found in literature.

— phenol p.a. recrystallised and distilled, with 40.8°C boiling temperature and $n_D^{41} = 1.5420$ refraction index determined at 41°C as compared to the 1.54178 found in literature.

— acetone p.a. purified and dried by being applied on a 5A molecular sieve. It has a 55.5°C boiling temperature and $n_D^{20} = 1.3597$ refraction index determined at 20°C, as compared to the 1.52424 found in literature.

Conclusions. 1. A reaction mechanism of cumene hydroperoxide decomposition on synthetic aluminosilicagel systems is given.

2. It is ascertained that the nonprotonic acidity is most important, the protonic acidity having only secondary catalytic effects.

3. The phenol is the last to be desorbed on the aluminosilicagel surface, a fact confirming the reaction mechanism proposed by us.

(Received May 12, 1971)

REFERENCES

- O. A. Kolmakov, I. A. Miašnikova, M. A. Barembaum, N. A. Golitšina and I. I. Izmailova, *Trudi po khim. i khim. tehnol.*, **3**, 701 (1958).
- O. A. Kolmakov, I. A. Miašnikova, M. A. Barembaum, N. A. Golitšina and I. I. Izmailova, *Trudi po khim. i khim. tehnol.*, **3**, 44 (1958).
- V. A. Yablokov, V. A. Sušunov and O. A. Kolmakov, *Trudi po khim. i khim. tehnol.*, **1**, 24 (1959).
- G. A. Razuvaev, V. A. Sušunov and V. A. Sokolov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **139**, 1128 (1961).

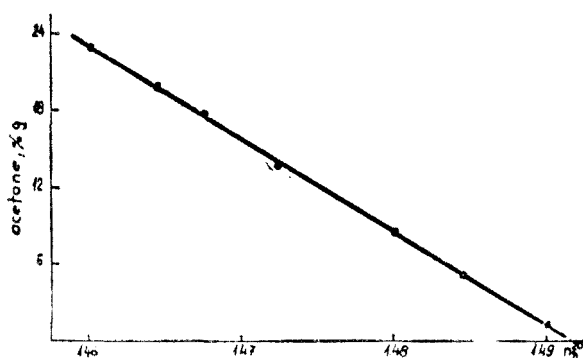


Fig. 2. The standard diagram of the acetone-cumene solution.

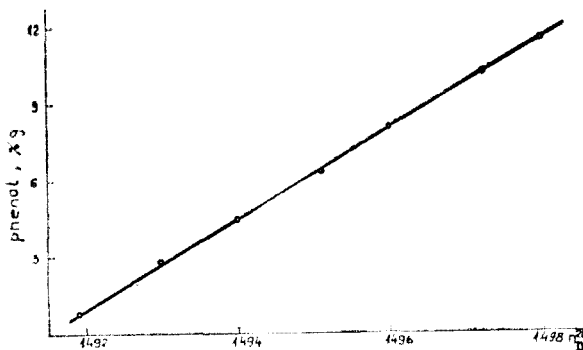


Fig. 3. The standard diagram of the phenol-cumene solution.

5. V. A. Suşunov, V. A. Yablokov and N. A. Yablokova, Trudi po khim. i khim. tehnol. **4**, 449 (1961).
6. I. Vodnár, Rev. Chim. (Bucureşti), **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. I. Kulcsár, E. Toth and C. Pleşa, Rev. Chim. (Bucureşti) **19**, 120 (1968).
10. Société des usines chimiques Rhone-Poulenc, Pat. Pol., 742.009, 16 febr. 1955, Chem. Abstr., **50**, 4214 b (1956).
11. I. Vodnár, Rev. Chim. (Bucureşti), **19**, 533 (1968).
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. E. D. Pollitzer, J. J. Louwar and G. J. Illingworth, Pat. U.S., 3.305.590, 21 febr. 1967, Chem. Abstr., **67**, 2881 v (1967).
17. A. Pop and L. Cormoş, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **16** (1), 61 (1971).
18. I. Vodnár and E. Toth, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15** (1), 131 (1970).
19. A. Pop, P. Kröbl, L. Cormoş and Gh. Lengyel, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12** (2), 89 (1967).
20. I. Trambouze, L. Morgues and M. Perren, J.Chim. Phys., **51**, 723 (1954).
21. C. D. Nenitescu, *Chimie generală*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1963, p. 376.
22. H. Hook and K. Knopf, Angew. Chem., **38**, 613 (1957).
23. H. Raley, F. Rust and W. Vanghan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1336. (1948).
24. V. Ojiganova and A. Martinenko, Koks i Himia, **2**, 42 (1962).
25. B. D. Krujalov and B. I. Golovanenko, *Obţinerea simultană a fenolului şi acetonei*, Editura de Stat Tehnică-Ştiinţifică de literatură chimică, Moskova 1963, p. 116.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL ACTIVITĂŢII CATALITICE A UNOR SISTEME $n \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
ÎN REACŢIA DE DESCOMPUNERE A HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN (III)

Mecanismul de reacţie

(R e z u m a t)

Autorii prezintă un nou mecanism de reacţie, în descompunerea hidroperoxidului de cumen în cataliză eterogenă. Drept catalizator a fost utilizat un sistem sintetic de aluminosilicat de tipul $n \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Datele experimentale permit să se tragă concluzia că în acest proces aciditatea neprotonică a catalizatorului este hotărâtoare, iar aciditatea protonică are doar efecte catalitice minore.

Se presupune că pe centrul de aciditate neprotonică a solidului sînt adsorbite molecule de hidroperoxid, datorită perechilor de electroni neparticipanţi ai atomului de oxigen exterior. Prin îndepărtarea moleculei de acetoni, fenolul rămîne adsorbit pe suprafaţa catalizatorului şi în final este desorbit de noi molecule de hidroperoxid.

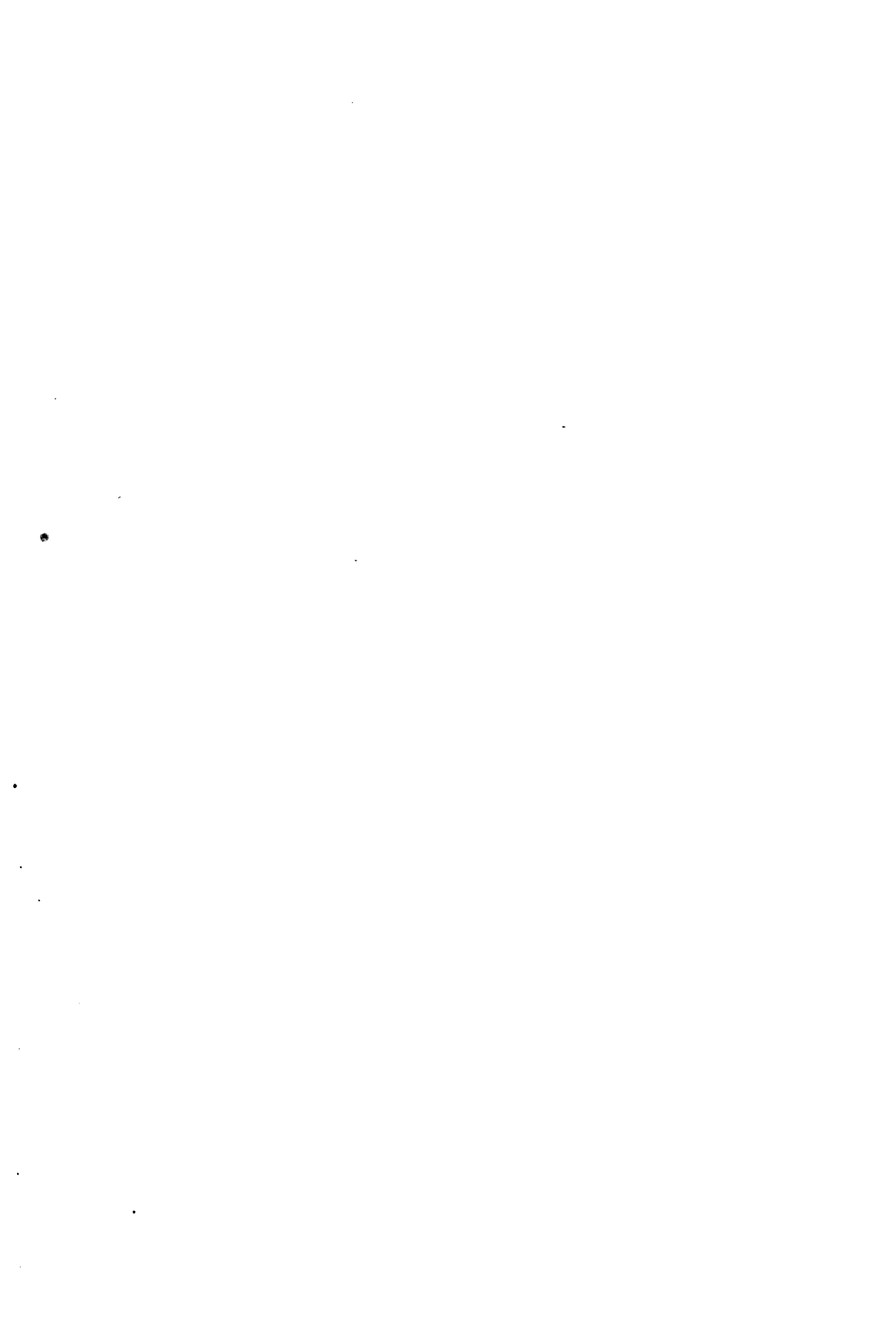
К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ
 $n \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА (III)*Механизм реакции*

(Резюме)

Авторы описывают новый механизм реакции при разложении гидроперекиси кумола в гетерогенном катализе. В качестве катализатора использовалась синтетическая система алюмосиликата типа $n \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в этом процессе непротонная кислотность катализатора является решающей, а протонная кислотность имеет лишь незначительные каталитические эффекты.

Предполагается, что на центрах непротонной кислотности твёрдого тела адсорбируются молекулы гидроперекиси, благодаря парам неучаствующих электронов внешнего атома кислорода. Путём удаления молекулы ацетона, фенол остаётся адсорбированным на поверхности катализатора и в конце десорбируется новыми молекулами гидроперекиси.



STUDIUL FORMĂRII COMPUȘILOR DE URANIU ȘI A UNOR ELEMENTE ÎNȘOȚITOARE ÎN MEDIU DE ACID MONOCLOR-ACETIC PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE (I)

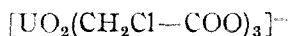
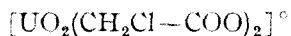
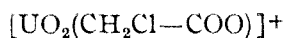
Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}

GII. MARCU și A. BOTAR

În continuarea cercetărilor noastre referitoare la separarea uraniului de unele elemente însoțitoare [1—3], s-a studiat comportarea acestor elemente în mediu de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ în funcție de pH prin electroforeză pe hîrtie.

Se știe că în soluție apoasă ionul UO_2^{2+} formează cu diferiți liganzi complecși anionici. Tăria legăturii dintre ionul UO_2^{2+} și liganzi este exprimată prin valoarea constantei de formare a complexului, condiționată de o serie de factori dintre care un rol primordial îl joacă proprietățile donoare ale anionului. În acest fel se explică capacitatea mai accentuată de a forma complecși cu UO_2^{2+} a anionilor slab disociați cu proprietăți bazice (CH_3-COO^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, etc...) decît a anionilor Cl^- , Br^- , NO_3^- , etc...

În literatura de specialitate se menționează o serie de complecși ai UO_2^{2+} cu liganzi organici [4—24]. Studiile spectrofotometrice și conductometrice asupra stabilității în soluție apoasă a complecșilor ionului uraniu cu unii derivați halogenați ai acidului acetic au pus în evidență existența ionilor de tipul $\text{UO}_2(\text{RCOO})_3$ unde $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , CCl_3 , determinîndu-se și constantele de disociere [25—29]. S-a arătat în acest fel că stabilitatea complecșilor de tipul $\text{UO}_2(\text{RCOO})_3^-$ crește pe măsură ce gruparea „R” introdusă este mai puțin electronegativă. De asemenea studiile conductometrice și spectrofotometrice în soluție apoasă în sistemul $\text{UO}_2^{2+}-\text{CH}_2\text{Cl.COO}^-$ au pus în evidență prezența următoarelor specii ionice:



Studiile prin electroforeză pe hîrtie pentru sistemul $\text{UO}_2^{2+}-\text{CH}_2\text{Cl.COO}^-$ au pus în evidență existența speciilor ionice menționate mai sus în condițiile experimentale date. În cazul sistemului $\text{UO}_2^{2+}-\text{CH}_3\text{COO}^-$, studiile prin electroforeză pe hîrtie au pus în evidență prezența speciei ionice $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$, determi-

nînd totodată și constanta de formare a acesteia. Valoarea obținută prin electroforeză pe hîrtie este în bună concordanță cu cea obținută prin alte metode de investigație.

Partea experimentală

S-a lucrat cu o instalație de electroforeză pe hîrtie descrisă într-o lucrare anterioară [1]. Experimentele s-au efectuat în mediu de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3 M, în domeniul de $\text{pH} = 2,02 - 6,50$, reglat cu NaOH 0,3M. Elementele de studiat s-au depus cu o micropipetă la centrul benzii cromatografice (hîrtie Whatman Nr. 1 de dimensiuni 32,5/1,5 cm), la capetele căreia s-a aplicat o diferență de potențial de circa 1100 V și 12 mA. Timpul de electromigrare a fost de 30 minute iar temperatura de lucru 9–10°C. Deplasarea compușilor după electromigrare s-a urmărit pe baza culorii proprii și prin dezvoltare cu o soluție de ferocianură de potasiu pentru UO_2^{2+} , Fe^{3+} și Cu^{2+} , cu o soluție ce conține H_2O_2 și NH_4OH pentru Ce^{3+} , și cu o soluție alcoolică de acid rubeanic pentru Co^{2+} și Ni^{2+} . Menționăm faptul că deplasarea tuturor compușilor s-a corectat față de poziția glucozei depusă simultan cu elementul de studiat pe banda de hîrtie cromatografică.

Mobilitatea speciilor ionice existente s-a calculat după relația lui H. G. Kunkel și A. Tiselius [30].

Rezultate experimentale

1. Sistemul $\text{UO}_2^{2+}-\text{Ce}^{3+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{3+} în mediu de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{3+} în mediu de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3 M în funcție de pH

pH	$d_{\text{UO}_2^{2+}}$ cm	$d_{\text{Ce}^{3+}}$ cm	T volți	u_d $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		u $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	
				UO_2^{2+}	Ce^{3+}	UO_2^{2+}	Ce^{3+}
2,02	-5,1	-9,5	1 150	-2,28	-4,28	-3,30	-4,41
2,40	-3,2	-7,5	1 175	-1,39	-3,30	-2,01	-3,40
2,68	-2,7	-9,0	1 130	-1,24	-4,11	-1,80	-4,24
3,06	-1,95	-7,8	1 130	-0,89	-3,56	-1,29	-3,67
3,40	-0,75	-6,5	1 230	-0,31	-2,72	-0,45	-2,80
3,70	-0,8	-6,7	1 180	-0,35	-2,93	-0,51	-3,02
4,07	-0,65	-5,9	1 160	-0,29	-2,63	-0,42	-2,71
4,45	-0,3	-4,8	1 075	-0,14	-2,30	-0,20	-2,37
4,85	-0,25	-5,65	1 175	-0,11	-2,48	-0,16	-2,55
5,12	+0,5 -0,2	-5,55	1 190	+0,22 -0,09	-2,40	+0,38 -0,13	-2,47
5,35	+0,3 -0,9	-5,2	1 130	+0,13 -0,41	-2,06	+0,19 -0,59	-2,12
5,70	+0,3 -0,35	-5,3	1 120	+0,14 -0,16	-2,44	+0,20 -0,23	-2,51
6,05	+0,4 -0,65	-6,1	1 150	+0,18 -0,29	-2,73	+0,26 -0,42	-2,81
6,50	+0,2 -0,28	-5,6	1 155	+0,09 -0,12	-2,50	+0,13 -0,17	-2,58

2. Sistemul $\text{UO}_2^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Fe^{3+} în mediu de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Fe^{3+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH

pH	$d_{UO_2^{2+}}$ cm	$d_{Fe^{3+}}$ cm	T volți	u_d $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$		u $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$	
				UO_2^{2+}	Fe^{3+}	UO_2^{2+}	Fe^{3+}
2,02	-5,3	-5,6	1 160	-2,35	-2,49	-3,40	-3,89
2,40	-3,5	-3,1	1 200	-1,51	-1,33	-2,91	-2,08
2,68	-2,8	-2,3	1 150	-1,25	-1,03	-1,81	-1,61
3,06	-2,65	-2,1	1 150	-1,19	-0,94	-1,72	-1,47
3,40	-2,55	-1,6	1 230	-1,07	-0,67	-1,55	-1 05
3,70	-2,2	-1,2	1 180	-0,96	-0,53	-1,39	-0,83
4,07	-2,5	-2,1	1 175	-1,10	-0,92	-1,59	-1,44
4,45	-1,62	-1,0	1 165	-0,72	-0,44	-1,04	-0,69
4,85	-2,0	-1,25	1 170	-0,88	-0,55	-1,27	-0,86
5,12	-1,8	-0,92	1 190	-0,78	-0,40	-1,13	-0,62
5,35	-1,6	-0,85	1 140	-0,72	-0,38	-1,04	-0,59
5,70	-1,75	-0,95	1 140	-0,79	-0,43	-1,14	-0,67
6,05	-2,2	-1,8	1 180	-0,96	-0,78	-1,39	-1,22
6,50	-1,6	-0,85	1 175	-0,70	-0,37	-1,01	-0,58

3. Sistemul $UO_2^{2+}-Co^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Co^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 3.

Tabel 3

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Co^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH

pH	$d_{UO_2^{2+}}$ cm	$d_{Co^{2+}}$ cm	T volți	u_d $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$		u $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$	
				UO_2^{2+}	Co^{2+}	UO_2^{2+}	Co^{2+}
2,02	-4,8	-9,7	1 200	-2,06	-4,17	-2,98	-4,25
2,40	-3,3	-8,0	1 210	-1,41	-3,41	-2,04	-3,48
2,68	-2,8	-9,4	1 180	-1,22	-4,11	-1,77	-4,19
3,06	-2,05	-8,8	1 180	-0,90	-3,85	-1,30	-3,93
3,40	-1,2	-7,5	1 235	-0,50	-3,13	-0,72	-3,19
3,70	-0,9	-7,1	1 130	-0,41	-3,24	-0,59	-3,31
4,07	-0,8	-6,4	1 150	-0,36	-2,87	-0,52	-2,93
4,45	-0,6	-6,0	1 175	-0,26	-2,64	-0,38	-2,69
4,85	-0,62	-6,02	1 180	-0,27	-2,63	-0,39	-2,68
5,12	-0,32	-6,0	1 190	-0,14	-2,60	-0,20	-2,65
5,35	+0,2 -1,15	-6,4	1 140	+0,09 -0,50	-2,89	+0,13 -0,72	-2,95
5,70	+0,3 -1,0	-6,3	1 150	+0,13 -0,45	-2,83	+0,19 -0,65	-1,91
6,05	+0,5 -1,3	-7,2	1 125	+0,23 -0,59	-3,30	+0,33 -0,85	-3,37
6,50	+0,3 -0,8	-6,15	1 190	+0,13 -0,35	-2,68	+0,19 -0,51	-2,73

4. Sistemul $UO_2^{2+}-Ni^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ni^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 4.

Tabel 4

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ni^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH

pH	$d_{UO_2^{2+}}$ cm	$d_{Ni^{2+}}$ cm	T volți	u_d $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$		u $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$	
				UO_2^{2+}	Ni^{2+}	UO_2^{2+}	Ni^{2+}
2,02	-5,3	-10,2	1 150	-2,38	-4,58	-3,45	-4,67
2,40	-3,4	- 8,4	1 200	-1,46	-3,61	-2,11	-3,68
2,68	-2,4	- 8,6	1 130	-1,09	-3,93	-1,58	-4,01
3,06	-2,0	- 8,8	1 180	-0,87	-3,85	-1,26	-3,93
3,40	-1,2	- 7,2	1 240	-0,50	-3,00	-0,72	-3,06
3,70	-0,95	- 4,1	1 200	-0,41	-1,76	-0,59	-1,79
4,07	-0,75	- 6,05	1 160	-0,33	-2,69	-0,48	-2,74
4,45	-0,5	- 5,9	1 175	-0,22	-2,59	-0,32	-2,64
4,85	+0,15 -0,32	- 5,7	1 180	+0,06 -0,14	-2,49	+0,09 -0,20	-2,54
5,12	+0,2 +0,5	- 6,3	1 160	+0,09 -0,22	-2,80	+0,13 -0,32	-2,86
5,35	0,12 -0,18	- 5,8	1 140	+0,09 -0,09	-2,63	+0,13 -0,11	-2,68
0,70	+0,32 -0,5	- 6,1	1 160	+0,14 -0,22	-2,71	+0,20 -0,32	-2,76
0,05	+0,5 -0,65	- 6,4	1 125	+0,23 -0,31	-2,94	+0,33 -0,43	-3,00
6,50	+0,25 -0,5	- 6,5	1 190	+0,1 -0,22	-2,82	+0,16 -0,32	-1,98

5. Sistemul $UO_2^{2+}-Cu^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Cu^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 5.

Analiza datelor experimentale obținute atestă faptul că se poate separa UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} cu rezultate foarte bune în intervalul de $pH = 2,40-3,70$ cînd diferența dintre migrările lor pe hîrtia cromatografică este de aproximativ 7 cm. Separarea UO_2^{2+} de Fe^{3+} nu se realizează mulțumitor, la valori de pH mai mari de 2,02 această separare se realizează defectuos deoarece o parte din fier migrează alături de uraniu.

Concluzii

1. S-a studiat pentru prima dată formarea prin electroforeză pe hîrtie a compușilor de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} cu acidul monoclor acetic. În

Tabel 8

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Cu^{2+} în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M în funcție de pH

pH	$d_{UO_2^{2+}}$ cm	$d_{Cu^{2+}}$ cm	T volți	u_d $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$		u $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$	
				UO_2^{2+}	Cu^{2+}	UO_2^{2+}	Cu^{2+}
2,02	-5,3	-8,9	1 140	-2,40	-4,03	-3,48	-5,6
2,40	-2,9	-6,0	1 190	-1,26	-2,60	-1,83	-3,33
2,68	-2,6	-7,1	1 200	-1,12	-3,05	-1,62	-3,91
3,06	-1,9	-6,0	1 190	-0,82	-2,60	-1,19	-3,33
3,40	-1,12	-5,0	1 260	-0,46	-2,05	-0,67	-2,63
3,70	-0,75	-4,4	1 180	-0,33	-1,92	-0,48	-2,46
4,07	-0,7	-3,8	1 150	-0,31	-1,70	-0,45	-2,18
4,45	-0,45	-3,4	1 140	-0,20	-1,54	-0,29	-1,97
4,85	+0,1 -0,58	-4,1	1 180	+0,04 -0,25	-1,79	+0,06 -0,36	-2,29
5,12	+0,2 -1,2	-3,8	1 150	+0,09 -0,54	-1,70	+0,13 -0,78	-2,18
5,35	+0,4 -0,6	-3,85	1 150	+0,18 -0,27	-1,73	+0,26 -0,39	-2,21
5,70	+0,3 -0,75	-4,0	1 160	+0,13 -0,33	-1,78	+0,19 -0,48	-2,28
6,05	+0,5 -1,2	-4,2	1 130	+0,23 -0,55	-1,40	+0,33 -0,80	-1,79
6,50	+0,4 -0,8	-3,6	1 200	+0,17 -0,34	-1,55	+0,24 -0,49	-1,99

condițiile experimentale date dintre ionii studiați doar UO_2^{2+} formează specii ionice de tipul:

$[UO_2(CH_2Cl-COO)]^+$, $[UO_2(CH_2Cl-COO)_2]^0$ și $[UO_2(CH_2Cl-COO)_3]^-$, ceilalți ioni formează doar specii ionice de tipul $[Me^m(CH_2Cl-COO)_n]^{(m+n)+}$.

2. S-a stabilit că în aceste condiții de lucru se pot obține separări foarte bune ale uraniului de elementele însoțitoare studiate (cu excepția fierului). Astfel în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,3 M, uraniul se separă foarte bine de Ce, Co, Ni și Cu în domeniul de pH = 2,40–3,70. Separarea uraniului de fier nu se face în condiții multumitoare nici chiar la pH = 2,02.

3. Separarea uraniului de elementele însoțitoare studiate în mediu de $CH_2Cl-COOH$ 0,4 M și 0,5 M în funcție de pH prin electroforeză pe hîrtie a condus la rezultate apropiate cu cele obținute pentru concentrația 0,3 M. De menționat este faptul că la pH mai mare de 10 separarea uraniului de fier se face în condiții multumitoare.

4. Metoda se poate aplica cu rezultate bune la analiza produșilor de fisiune ai uraniului și la analiza minereurilor de uraniu.

(Intrat în redacție la 22 Iunie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **12**, 645 (1967).
2. Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12**, 11 (1967).
3. Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13**, 111 (1968).
4. I. Feldman și W. F. Neuman, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2312 (1951).
5. W. F. Neuman, J. R. Havill și I. Feldman, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3594 (1951).
6. I. Feldman și J. R. Havill, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2114 (1954).
7. I. Feldman, J. R. Havill și W. F. Neuman, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4726 (1954).
8. R. T. Foley și R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 909 (1949).
9. S. Ahrland, Acta Chem. Scand., **3**, 783 (1949).
10. S. Ahrland, Acta Chem. Scand., **5**, 199 (1951).
11. S. Ahrland, Acta Chem. Scand., **7**, 485 (1953).
12. V. I. Paramanova, V. V. Kolicev și A. V. Vihleanțev, Radiokhimiya, **3**, 582 (1961).
13. V. I. Paramanova, V. V. Kolicev și A. V. Vihleanțev, Radiokhimiya, **3**, 589 (1961).
14. B. P. Nikolski, V. B. Kolicev, A. L. Grekovici și V. I. Paramanova, Radiokhimiya, **2**, 330 (1960).
15. L. M. Razitnaia și I. A. Korovina, Radiokhimiya, **3**, 593 (1961).
16. M. Cefola, R. C. Taylor, Ph. S. Gentile și A. V. Celiano, J. Phys. Chem., **66**, 790 (1962).
17. C. S. Pande și S. K. Misra, J. Prakt. Chem., **17**, 2 (1962).
18. H. B. Singh, J. Havel și L. Sommer, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 3277 (1969).
19. J. Havel, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 2674 (1969).
20. J. Havel și L. Sommer, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 3248 (1969).
21. A. Mostafa, E. M. Khairy, M. A. El-Said și A. I. Mossad, J. Electroanal. Chem., **23**, 127 (1969).
22. A. Banerjee, S. Mandal, T. Singh și A. K. Dey, J. Indian Chem. Soc., **7**, 734 (1969).
23. V. A. Stepanov și T. P. Makarova, Radiokhimiya, **11**, 290 (1969).
24. R. N. Shchelokov și V. I. Belomestnykn, Zhur. neorg. Khim., **14**, 2832 (1969).
25. P. Spacu și F. Popea, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **11**, 354 (1963).
26. P. Spacu și F. Popea, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **11**, 261 (1963).
27. P. Spacu, F. Popea și C-ța Tohăneanu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **14**, 35 (1965).
28. P. Spacu, F. Popea și C-ța Tohăneanu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **14**, (1965).
29. P. Spacu, F. Popea și C-ța Tohăneanu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **14**, 59 (1965).
30. H. G. Kuukel și A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УРАНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НЕКОТОРЫХ СОПРО-
ВОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СРЕДЕ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ ПУТЁМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА
БУМАГЕ (I)

Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

(Резюме)

Изучено образование соединений UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ путём электрофореза на бумаге. Установлено, что в среде $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3М лишь ион UO_2^{2+} образует ионные виды типа $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})]^+$, $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})]_0$ и $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})_2]^-$, остальные изученные ионы образуют лишь ионные виды типа $[\text{Me}^m(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})_n]^{(m-n)+}$.

Вычислены электрофоретические подвижности этих ионных видов на бумаге Ватман №. 1 при разности потенциалов приблизительно в 1100 в и 12 ма, в течение 30 минут. Установлено, что в среде $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0,3М уран очень хорошо отделяется от Ce, Co Ni и Cu в области pH = 2,40–3,70. Отделение урана от железа происходит неправильно, так как часть железа мигрирует вместе с ураном.

FORMATION STUDY OF URANIUM COMPOUNDS AND OF SOME ACCOMPANYING ELEMENTS IN $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ MEDIUM BY PAPER ELECTROPHORESIS (I)*Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}*

(S u m m a r y)

The formation of UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} with $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ by Paper Electrophoresis was studied. It has been established that in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0.3 M medium only the UO_2^{2+} ion forms ionic species of $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})^+$, $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})_2^0$, and $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})_3^-$ type, the other studied ions forming only ionic species of $[\text{Me}^m (\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO})_n]^{(m-n)+}$ type.

The electrophoretic mobilities of these ionic species were calculated on Whatman paper Nr.1 at about 1100 V and 12 mal difference of potential, for 30 minutes. It has been established that in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ 0.3 M medium the uranium separates very well from Ce, Co, Ni, and Cu in the domain of $\text{pH} = 2,40 - 3,70$. Uranium separation from iron is achieved with difficulty as a part of iron migrates together with uranium.

O VARIANTĂ TERMODIFERENȚIALĂ A METODEI RAST DE DETERMINARE A MASELOR MOLECULARE*

NICOLAE BRÎNDAȘ** și GAVRIL NIAC

Introducere. Metoda Rast de determinare a maselor moleculare a intrat de mult în practica curentă a laboratoarelor de Chimie organică. Deși o concurează numeroase alte metode, cum ar fi spectrometria de masă [1], vaporimetria [2] și altele, metoda microcrioscopică cu camfor și cu alți solvenți cu constantă crioscopică mare se utilizează încă pe scară largă în laboratoare, datorită simplității sale, a cantităților mici de substanță necesare pentru determinări, a rapidității și a preciziei mulțumitoare [3]. Una din deficiențele acestei metode este observarea subiectivă a punctului de topire sau solidificare a soluției și a solventului pur, ceea ce, pe lângă introducerea de erori, mai are dezavantajul că cere prezența permanentă a observatorului în timpul răcirii sau încălzirii probelor.

Pentru a mări gradul de obiectivitate și pentru a degreva pe cercetător de observarea continuă, în prezenta lucrare s-au utilizat curbe termodiferențiale de răcire pentru determinarea denivelării crioscopice ΔT . Pentru aceasta s-a înregistrat diferența de temperatură dintre camforul pur și soluția lui cu substanța de cercetat, în funcție de timp, pe parcursul răcirii probelor într-un interval de temperatură convenabil ales. Momentul solidificării camforului este marcat de o deviere într-un sens, în timp ce solidificarea soluției este semnalată de o deviere în sens opus a curbei termodiferențiale de răcire de la linia dreaptă. Diferența dintre temperaturile corespunzătoare acestor două devieri este chiar denivelarea crioscopică ΔT din care se poate calcula masa moleculară după ecuația cunoscută

$$M = \frac{1000 K m_2}{m_1 \Delta T}$$

unde $K = 40$ este constanta crioscopică a camforului, m_1 masa substanței, iar m_2 masa camforului din soluție.

Partea experimentală. Substanța și camforul au fost cîntărite în tuburi de forma celor din fig. 1, avînd diametrul de 5 mm. În partea lor de jos, tuburile au fost prevăzute cu adîncituri pentru a

* Lucrarea face parte din teza pentru Examenul de Stat, cu titlul *Determinarea greutăților moleculare prin măriri coligative*, de Nicolae Brîndaș, conducători lector dr. I. Ganea și lector G. Niac, Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie, Cluj, 1962.

** Adresa actuală: Uzinele Chimice, Rîmnîcu Vilcea.

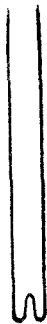


Fig. 1. Forma tuburilor de sticlă.

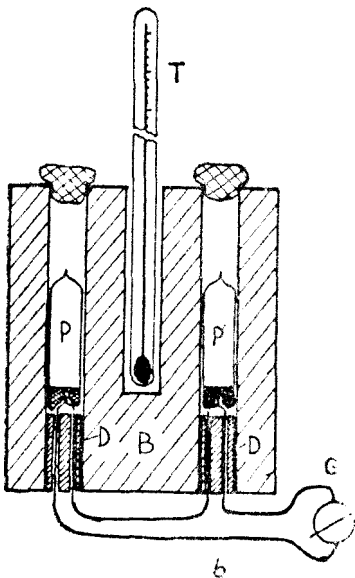
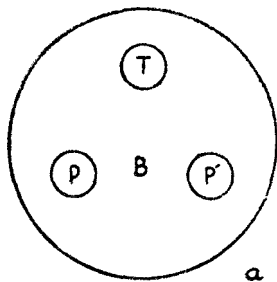


Fig. 2. a) Secțiune orizontală; b) secțiune verticală prin blocul de încălzire B. T reprezintă termometrul, P și P' tuburile cu probe și D dopurile de ceramică prin care străbat termocuplurile.

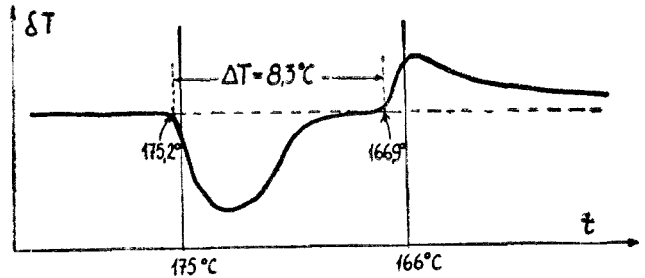


Fig. 3. Curbă termodiferențială de răcire. Linile verticale marchează temperatura citită la termometru.

permite amplasarea termocuplului în mijlocul probei, asigurând un bun contact termic, fără contact chimic cu soluția. După cîntărire tuburile s-au închis la flacără și s-au introdus într-un bloc cilindric de aluminiu notat cu B în fig. 2. Acest bloc era prevăzut cu trei orificii verticale, dintre care două traversau blocul, în timp ce unul se termina în bloc. Acesta din urmă servea drept locaș pentru un termometru T. Celelalte două erau închise în partea inferioară cu două dopuri de ceramică D, prin care trecea câte un termocuplu fier-constantan. Pe aceste dopuri se sprijineau cele două tuburi — unul cu camfor pur P și unul cu soluție P' — introduse în orificiile din bloc. Termocuplurile erau astfel așezate încît să intre în adînciturile de la partea de jos a tuburilor.

Termocuplurile erau legate diferențial și conectate la galvanometrul unui aparat înregistrator cu hirtie fotografică. În această lucrare s-a utilizat un polarograf Heyrovshy drept înregistrator.

După acoperirea tuburilor cu tampoane de azbest, blocul era încălzit electric pînă la 185° (cu o rezistență de încălzire înfășurată în jurul blocului, de 100 W) și apoi deconectat. În timpul răcirii cu viteza de 1—2 grade pe minut, era pus în funcțiune înregistratorul fotografic pentru a trasa curba de răcire. Din timp în timp se citea și se nota temperatura, marcînd simultan linii pe hirtia fotografică prin iluminarea scurtă a fantei.

O curbă astfel obținută pentru o probă cîntărind 2,752 mg antracen și 75,0 mg camfor față de camfor pur este redată în fig. 3.

Marcarea temperaturii era necesară datorită vitezei neuniforme de răcire și a nereproductibilității ei.

Rezultate și discuții. Determinarea denivelării crioscopice s-a făcut măsurînd distanța între punctele de intersecție ale devierilor, cum arată fig. 3. Pentru aceasta s-a prelungit linia de zero și s-a prelungit liniar și porțiunea ascendentă sau descendentă de la începutul curbei deviate. Intersecția celor două drepte a fost asimilată cu punctul la care începe formarea primelor cristale. Deși acest procedeu este discutabil atunci cînd trebuie determinat un punct unic de topire sau transformare, în cazul nostru el poate fi acceptat, deoarece se măsoară diferența dintre două astfel de puncte,

stabilite în același mod. Erorile sistematice care se comit în felul acesta se anulează reciproc.

Reproductibilitatea rezultatelor se poate vedea din tabelul 1, în care s-au trecut câteva valori experimentale ale denivelării crioscopice ΔT pentru proba menționată cu antracen ($M = 178,2$), una din înregistrări fiind cea dată în fig. 3. S-au mai trecut în același tabel masa moleculară calculată din denivelarea crioscopică și eroarea față de valoarea adevărată. Se poate vedea că eroarea nu depășește pe cele uzuale în microcrioscopie, fiind apropiată de erorile de cântărire.

Prin utilizarea acestei variante a metodei Rast se evită imprecizia determinării momentului când apar primele cristale în cursul răcirii, sau când dispar ultimele cristale în cursul încălzirii, imprecizie inerentă urmării vizuale subiective — cu ochiul liber, lupa sau microscopul — acest moment fiind înregistrat automat.

O privire asupra curbei de răcire mai arată că maximum (sau minimum) corespunzător soluției este mult mai asimetric decât cel corespunzător camforului pur. Acest lucru se datorește faptului că pe măsură ce se separă camforul prin cristalizare, soluția se concentrează, iar temperatura de echilibru a sistemului scade. Astfel solidificarea în cazul soluției nu se produce la punct fix de la apariția primelor cristale până la solidificarea întregii mase. De asemenea curbele de răcire sau de încălzire ale soluțiilor au alură diferită de cele ale substanțelor pure.

Alura curbei de încălzire simple a fost propusă de Smit [4] drept criteriu de puritate a substanțelor organice. Credem că și curbele termodiferențiale de încălzire sau de răcire pot servi acestui scop, diferența dintre soluție și substanța pură apărând foarte clar.

Metoda este susceptibilă de îmbunătățiri, atât în ce privește cantitățile luate în lucru, cât și automatizarea citirii temperaturii.

(Intrat în redacție la 1 iulie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Kiser, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965 p. 211 u.; F. W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra*, Benjamin, New York, 1966, p. 30 u.
2. R. H. Müller și H. J. Stolten, *Analyt. Chem.*, **25**, 1103 (1953); W. J. Higuchi, E. G. Rippie și T. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, **63**, 996 (1959); J. J. Neumayer, *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 519 (1959); W. Simon și C. Tomlinson, *Chimia Basel*, **14**, 391 (1960); C. Tomlinson, *Mikrochimica Acta*, **1961**, 39; G. Rudakoff, *Z. Chem.*, **1**, 135 (1961); O. G. Tarakanov și I. G. Gusev, *Plasticeskie Masi*, **1961**, (nr. 11), 47; Ch. Chylewski, W. Sauter, C. Tomlinson, W. Simon, *Microchem. J.*, **7**, 263 (1963); L. Delcambe și M. Bosnjak, *Lab. et techn.*, **9**, 327 (1964).
3. K. Rast, *Ber. dtsh. Chem., Ges.*, **54**, 1976 (1921); **55**, 1051, 3729 (1922); L. Koffler și M. Brandstätter, *Mikrochim. Acta*, **33**, 20 (1947); **35**, 364 (1949); Pregl-Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Springer, Wien, 1958, p. 324 u.
4. W. M. Smit, *XV. Congr. Internat. de Química Pura e Aplicata*, vol. III 3 (1959); W. M. Smit, J. H. Ruyter și H. F. van Wijk, *Analyt. Chim. Acta*, **22**, 8 (1960).

ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ МЕТОДА РАСТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

(Резюме)

Авторы определили криоскопическую денивеляцию для растворов органических веществ в камфоре, используя охлаждающие термодифференциальные кривые, полученные путём фотографической записи с помощью пары дифференциально связанных термоэлементов и одного гальванометра, разности температуры между раствором и чистой камфорой в зависимости от времени. Кривые имеют минимум, соответствующий затвердению чистой камфоры, и максимум, соответствующий раствору. Их разность служит для определения криоскопической денивеляции ΔT . Температура блока, в котором находятся пробы, читается периодически на термометре и отмечается освещением щели регистрирующего прибора. Ошибки не превышают обычных ошибок метода Раста.

A DIFFERENTIAL THERMAL VARIANT OF THE RAST METHOD FOR MOLECULAR WEIGHT
DETERMINATIONS

(Summary)

The freezing point lowering of solutions of organic compounds in camphor was determined by the use of differential thermal cooling curves obtained by photographic recording of the temperature difference between the solution and pure camphor versus time. The temperature difference was measured by means of two thermocouples connected differentially and a galvanometer.

The plots show a minimum due to the freezing of pure camphor and a maximum due to the freezing of the solution. The difference between these two deviations was a measure of the freezing point lowering T . The temperature of the metal block containing the samples was read periodically at a thermometer and was marked on the recording by flashing the entrance slit of the recorder.

The errors of the molecular weight determinations do not exceed the expected errors of the Rast method.

UTILIZAREA FENOMENULUI DE RETRODIFUZIE A RADIĂȚILOR β LA ANALIZA SOLUȚIILOR

GHEORGHE MARCU și MARIANA RUSU

I. Considerații generale și rezultate obținute. Din modul cum interacționează diferitele tipuri de radiații cu substanțele s-au elaborat o serie de metode de analiză rapide, printre care se numără și metodele bazate pe retrodifuzia radiațiilor β .

Caracteristic pentru aceste metode, ca de altfel pentru toate metodele de analiză cu fascicule de radiații, este faptul că în sistemul de studiat nu se introduce și nu se provoacă un izotop radioactiv, ci se lucrează cu surse închise, bine ecranate, ce trimit prin intermediul unei fante un fascicul de radiații asupra probei de analizat.

După cum se știe, la interacțiunea radiațiilor β cu substanța, alături de alte fenomene se produce și împrăștierea elastică a electronilor, care, fiind deviați cu unghiuri mari de la direcția inițială, se pot mișca chiar în sens contrar. Fenomenul poartă denumirea de retrodifuzie sau reflexie și este utilizat la analiza cantitativă a substanțelor solide (pulberi, amestecuri metalice, aliaje) sau a soluțiilor.

La baza metodei stă dependența liniară dintre intensitatea radiației β retrodifuzate și numărul atomic Z al materialelor. Experiențele au arătat că intensitatea radiației β retrodifuzate la saturație pe unitatea de unghi solid, sub un unghi θ în raport cu normala reflectantului este proporțională cu $\cos^2\theta/2$ oricare ar fi substanța cu care are loc interacțiunea.

Reflectantul poate fi atit un element oarecare cu numărul său atomic Z cât și o combinație chimică, căreia i se asociază un număr atomic mediu \bar{Z} . Pentru un compus B_nC_m el este dat de relația lui R. H. Müller [1]:

$$\bar{Z} = \frac{n(A_B Z_B) + m(A_C Z_C)}{M_{B_n C_m}} \quad (1)$$

unde: A_B și A_C — sint masele atomice ale constituenților;

Z_B și Z_C — numerele atomice;

m și n — numărul atomilor din moleculă;

$M_{B_n C_m}$ — greutatea moleculară a compusului $B_n C_m$.

Relația mai poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{Z} = Z_B f_B + Z_C f_C \quad (2)$$

unde: f_B și f_C — reprezintă greutatețile corespunzătoare fracției atomilor B și C în compus.

Generalizînd pentru un compus cu i componenți, relația devine:

$$\bar{Z} = \sum f_i Z_i \quad (3)$$

În cazul unei soluții, numărul atomic mediu \bar{Z}_{sol} se poate calcula cu ajutorul unei relații analoge celei a lui Müller:

$$Z_{sol} = \frac{p\bar{Z}_P + (100 - p)\bar{Z}_{H_2O}}{100} \quad (4)$$

unde \bar{Z}_P și \bar{Z}_{H_2O} se obțin prin relația (1) și ele reprezintă numărul atomic mediu al compusului P dizolvat și al apei, iar p -procentul din compusul dizolvat.

Reprezentînd grafic pătratul numărului de particule β retrodifuzate pe minut (Λ^2) în funcție de produsul dintre densitatea (ρ) și numărul atomic mediu (\bar{Z}_{sol}) la o serie de soluții ce conțin aceiași componenți dar de concentrații diferite, se obține curba de etalonare pentru sistemul respectiv.

Semnificația produsului $Z\rho$ este dată de relația:

$$\bar{Z}\rho = \frac{mAZ_A + nBZ_B}{M_{A_mB_n}} + (1 - p) \frac{K_C Z_C + l_D Z_D}{M_{C_K D_l}} \quad (5)$$

unde: A_mB_n și $C_K D_l$ — sînt componentele soluției

p și $(1 - p)$ — concentrația componentelor

$M_{A_mB_n}$ și $M_{C_K D_l}$ — greutatețile moleculare.

Relația se mai poate scrie:

$$\bar{Z}\rho = N_A Z_A A + N_B Z_B B + N_C Z_C C + N_D Z_D D \quad (6)$$

deoarece N_A , N_B , N_C și N_D reprezintă numărul de atomi din constituenții A, B, C, D pe unitatea de volum din soluție, de exemplu:

$$N_A = \frac{p\rho}{n_A + n_B} \quad (7)$$

Generalizînd putem scrie:

$$\bar{Z}\rho = \sum N_A Z_A A. \quad (8)$$

În cazul soluțiilor rezultate din dizolvarea unui compus P în apă, concentrația lui se poate determina utilizînd metoda grafică, sau cu ajutorul relației:

$$p\% = \frac{\bar{Z}_{sol} - \bar{Z}_{H_2O}}{\bar{Z}_P - \bar{Z}_{H_2O}} \cdot 100. \quad (9)$$

Primele lucrări de acest gen asupra soluțiilor chimice au fost descrise de L. D a n g u y și L. Q u i v y [2] care au studiat soluțiile apoase de KJ, BaJ₂, Pb(NO₃)₂, BaCl₂, LiCl precum și soluții de compuși organici ca de exemplu amestecuri de acetonă și bromoform.

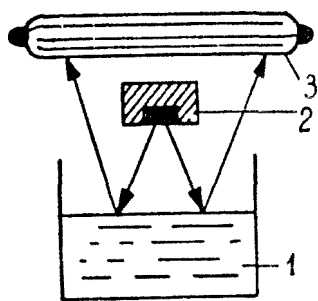


Fig. 1. Schema generală a instalației de analiză a soluțiilor prin retrodifuzia radiațiilor β .

Metoda constă din iradierea suprafeței soluției de analizat (1) cu ajutorul unei surse de radiații β (2). Radiațiile β -retrodifuzate de către soluție se înregistrează cu un detector de radiații (3) astfel ecranat încât să nu primească direct radiațiile de la sursă, așa cum se arată în figura 1.

Cu ajutorul unor soluții etalon se construiește curba de etalonare reprezentând grafic variația radiației retrodifuzate (puls/min) în funcție de concentrația procentuală a substanței dizolvate.

Pentru orice dispozitiv de analiză pe baza retrodifuziei radiațiilor β există anumite condiții geometrice optime, caracterizate prin coeficientul de eficacitate η , dat de relația:

$$\eta = \frac{N_{\text{ret}} - N}{N} \quad (10)$$

unde: N_{ret} este numărul de pulsuri/min obținute cu reflectant, iar numărul N de pulsuri/min în absența reflectantului.

Coeficientul de eficacitate depinde de distanța dintre sursă și detector și de distanța dintre sursă și reflector, existând pentru fiecare caz în parte o valoare optimă la care instalația să lucreze cu maximum de randament.

În calitate de surse β active se folosesc 10–25mCi de ^{35}S , ^{147}Pm , ^{204}Tl sau ^{32}P .

G. h. M a r c u și colaboratorii [3–9] au elaborat o serie de metode de analiză a concentrațiilor soluțiilor de NaOH , H_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, obținând următoarele rezultate:

1. S-a elaborat o metodă de analiză rapidă a soluțiilor de NaOH pure și în amestec cu NaCl care poate fi utilizată în laboratoare și în uzinele clorosodice [3].

Rezultatele experimentale atestă că pot fi determinate leșiile de NaOH în domeniul de concentrație de 5,11–37,90 g% cu o eroare medie de $\sim 0,5\%$.

Totodată s-a studiat sistemul format din soluții de NaOH 15% respectiv 175,80 g/l conținând cantități variabile de NaCl de la 5–20% adică pînă la valoarea de saturație. În astfel de sisteme este posibilă determinarea cu precizie a conținutului de NaCl dacă este mai mare cu 5%, cu o eroare medie de $\sim 0,2\%$.

2. Metoda s-a extins la analiza soluțiilor de acid sulfuric pur [4] în limitele de concentrație 9–100%. Reprezentînd grafic valoarea Λ^2 în funcție de $\bar{Z}_{\text{sol}}\rho$ se obține o dependență liniară, panta dreptei avînd o valoare foarte mare, fapt ce permite determinarea conținutului de acid sulfuric din soluție, cu o eroare medie de $\sim 0,5\%$.

Cu o precizie satisfăcătoare, se poate determina și densitatea soluțiilor de acid sulfuric între limitele 1,056–1,832.

3. Studiile efectuate pe soluțiile de sulfat de cupru pur și în amestec cu o anumită cantitate de acid sulfuric au permis elaborarea unui nou procedeu rapid de determinare a conținutului de sulfat de cupru, din soluțiile utilizate la fabricarea sulfatului de cupru, precum și la rafinarea electrolitică a cuprului [5]. Rezultatele obținute stabilesc că soluțiile pure de sulfat de cupru de concentrație 1,05–12,42%, precum și în amestec cu acid sulfuric (200g/l) pot fi determinate cu o precizie de $\pm 0,1 \text{ CuSO}_4$.

4. Între concentrația soluțiilor de azotat de uraniu și intensitatea radiațiilor β retrodifuzate, există de asemenea o foarte bună dependență liniară, în domeniul de concentrație 0,50—75,00 g U/l. Această comportare ne-a permis [6] să elaborăm o metodă rapidă de analiză cu o eroare medie de 0,50%.

În virtutea acestor rezultate, ne-am propus să studiem posibilitatea determinării uraniului în prezență de alte elemente [7]. 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—15gPb/l.

5. În cazul extracției uraniului cu *n*-tributil fosfat (TBP) din mediu acid azotic 4—5M, s-a elaborat o metodă de determinare rapidă a uraniului în prezența solventului organic [8]. Pentru un conținut de 0,825—5,06 g U/l eroarea medie este cuprinsă între 0,73—0,27%.

6. Succesele înregistrate pînă în prezent de această metodă în analiza chimică rapidă ne-au determinat să studiem posibilitatea determinării rapide a concentrației soluțiilor de cromat și bicromat și de-a stabili un procedeu automat de analiză continuă a acestora, în procesul de fabricație [9].

Rezultatele experimentale au dovedit existența unei dependențe liniare între intensitatea radiațiilor β retrodifuzate și concentrația soluțiilor de Na_2CrO_4 și $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și au stabilit că pot fi analizate:

a). Soluțiile de Na_2CrO_4 cu conținut de 20—350 g/l cu o eroare medie de 2—6%.

b). Soluțiile de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cu un conținut de 115—791 g/l cu o eroare medie de 1,22%.

Deoarece în procesele tehnologice de fabricație a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se obține ca produs intermediar Na_2CrO_4 însoțit de 2—2,5% Na_2SO_4 s-a căutat să se stabilească influența Na_2SO_4 asupra intensității radiațiilor β -retrodifuzate. Rezultatele dovedesc că Na_2SO_4 nu modifică măsurătorile decît la concentrații superioare la 2,5%.

Durata tuturor acestor măsurători este de 2—3 minute, ele fiind simple, rapide, foarte economice și precise. Cea mai importantă trăsătură a metodelor de analiză prin retrodifuzia radiațiilor β este posibilitatea efectuării continue a analizei și înregistrarea automată a rezultatelor.

II. Determinarea hexacianoferratului și hexacianoferitului de potasiu. Pe baza rezultatelor obținute, s-a căutat să se aplice metoda de analiză prin retrodifuzia radiațiilor β , în cazul soluțiilor pure de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, respectiv $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

În acest scop s-au preparat soluții etalon cu conținut cunoscut de hexacianoferrat, respectiv hexacianoferit de potasiu, prin diluarea la balon cotat, pornindu-se de la soluții concentrate ale acestor săruri.

Titrul soluțiilor s-a stabilit prin titrarea complexometrică a fierului (III), în prezență de acid sulfosalicilic, după descompunerea prealabilă a complexilor prin fierbere repetată cu un amestec de HCl conc. și HNO_3 conc., în raport 1 : 1.

Din soluțiile etalon, s-au luat cîte 50 mililitri și li s-a determinat intensitatea radiației β rezultate cu un grup de contori Geiger-Müller, conectați la un numărător nuclear TESLA.

Rezultatele obținute s-au utilizat la trasarea curbelor de etalonare $\lambda_{\text{retr}} = f(C)$ (fig. 2 și 3).

În continuare, curbele etalon s-au utilizat la determinarea conținutului de hexacianoferrat respectiv hexacianoferit de potasiu, din soluții cu conținut variabil din aceste săruri.

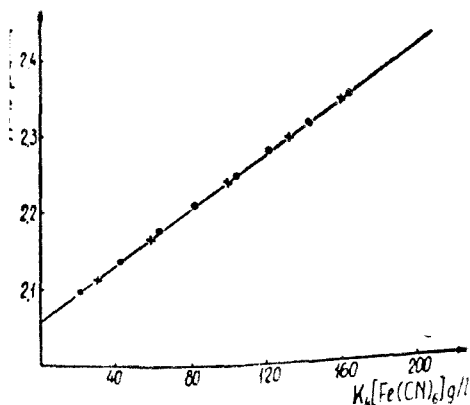


Fig. 2. Curba de etalonare în cazul soluțiilor de $K_4[Fe(CN)_6]$.

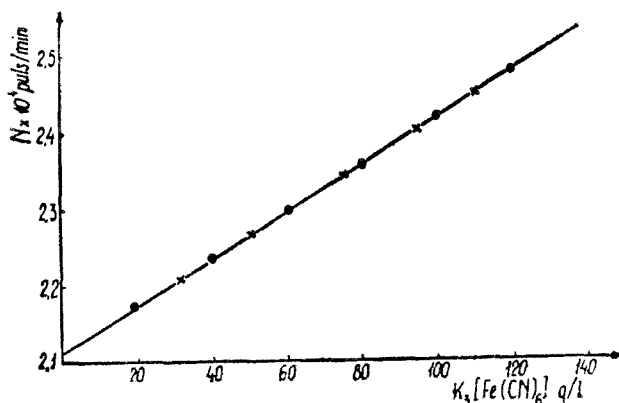


Fig. 3. Curba de etalonare în cazul soluțiilor de $K_3[Fe(CN)_6]$.

Datele obținute sînt prezentate în tabelul 1 și 2.

Din analiza rezultatelor înscrise în tablele 1 și 2, se constată că se obțin rezultate afectate de o eroare de $\pm 0,86 - \pm 0,61\%$ în cazul unor soluții ce conțin 29,25–157,96 g $K_4[Fe(CN)_6]$ /l, iar în cazul hexacianoferitului, pentru soluții cu un conținut de 31,53 – 110,51 g/l, eroarea de determinare este de $\pm 0,57 - \pm 0,46\%$.

Concluzii.1. S-a stabilit că în cazul soluțiilor de $K_4[Fe(CN)_6]$ și $K_3[Fe(CN)_6]$ există o dependență liniară între intensitatea radiației β -retrodifuzată și concentrația acestor soluții.

2. Eroarea de determinare este cuprinsă între $\pm 0,86 - \pm 0,61\%$ pentru soluții ce conțin 29,25 – 157,96 g $K_4[Fe(CN)_6]$ /l respectiv $\pm 0,57 - \pm 0,46\%$ pentru soluții ce conțin 31,53 – 110,51 g $K_3[Fe(CN)_6]$ /l.

3. Metoda poate fi utilizată în procesul de fabricație a compușilor luați în studiu.

Tabel 1

Numărul curent	$K_4[Fe(CN)_6]$ luat g/l	Δ refl puls/min	$K_4[Fe(CN)_6]$ găsit g/l	%
1	29,25	21 120	29,00	-0,86
2	58,67	21 635	58,50	-0,29
3	98,78	22 400	98,25	-0,53
4	129,50	22 995	130,00	+0,38
5	157,96	23 565	157,00	-0,61

Tabel 2

Numărul curent	$K_3[Fe(CN)_6]$ luat g/l	Δ refl puls/min	$K_3[Fe(CN)_6]$ găsit g/l	%
1	31,53	22 065	31,35	-0,57
2	50,47	22 660	50,00	-0,94
3	75,70	23 440	75,50	-0,26
4	94,61	24 000	94,65	+0,04
5	110,51	24 465	110,00	-0,46

BIBLIOGRAFIE

1. R. H. Müller, *Analytical Chem.*, **29**, 969 (1957).
2. L. Danguy și L. Quivy, *J. Physique et du Radium*, Avril, 320 (1956).
3. Gh. Marcu și Gh. Murgu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **8**, 107, (1963).
4. Gh. Marcu, și Fl. Tolea, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **11**, 7, (1966).
5. Gh. Marcu și L. Ciora, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **11**, 125, (1966).
6. Gh. Marcu, Fl. Tolea, și V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **12**, 51, (1967).
7. Gh. Marcu, Fl. Tolea și V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 653 (1967).
8. Gh. Marcu, Fl. Tolea și I. Duca, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **16**, (1) 169, (1971).
9. Gh. Marcu, Fl. Tolea, și V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1365, (1968).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ОТРАЖЕНИЯ β -ЛУЧЕЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ

(Резюме)

В первой части статьи излагаются общие теоретические соображения о методе анализа растворов путём отражения β -лучей и затем проводится синтез методов, выработанных авторами в этом смысле.

Во второй части изучается возможность определения гексацианоферрата и гексацианоферрита калия из раствора на основе вышеупомянутого метода.

Полученные результаты устанавливают линейную зависимость между интенсивностью отражённых β -лучей и концентрацией этих растворов и соответствующий наклон данных прямых $L_{\text{retr.}} = f(c)$, определяя их в пределах допустимых ошибок.

Ошибка определения находится между $\pm 0,86 - \pm 0,61\%$ для растворов, содержащих 29,25—157,96 г $K_4[Fe(CN)_6]/l$, соответственно $\pm 0,57 - \pm 0,46\%$ для растворов, содержащих 31,53—110,51 г $K_4[Fe(CN)_6]/l$.

UTILIZATION OF THE PHENOMENON OF β -RADIATIONS RETRODIFFUSION IN ANALYSING THE SOLUTIONS

(Summary)

The main general theoretical considerations on the method of analysing the solutions by the retrodiffusion of the radiations are presented in the first part of the paper as well as a synthesis on the methods elaborated by the authors.

The possibility of determining the potassium hexacyanoferrate and hexacyanoferrite from solution on the basis of the discussed method is studied in the second part of the paper.

The obtained results establish a linear dependence between the intensity of the retrodiffused β radiations and the concentration of these solutions and a slope of the corresponding lines $L_{\text{retr.}} = f(c)$ determining them within the limits of some acceptable errors.

The determination error is comprised between $\pm 0,86 - \pm 0,61\%$ for the solutions containing 29,25—157,96 g $K_4[Fe(CN)_6]/l$, respective $\pm 0,57 - \pm 0,46\%$ for solutions containing 31,53—110,51 g $K_4[Fe(CN)_6]/l$.

TITRUL CEL MAI PROBABIL

IOAN AL. CRIȘAN, ELENA MARIA PICĂ, VIORICA MIHALCA, GABRIELA NONU,
TEODORA CORBEANU și MARIA GOCAN

Una dintre operațiile esențiale ale analizei chimice prin procedee pur chimice este stabilirea titrului soluțiilor cu care se lucrează. În cele mai multe cazuri care apar în practică, stabilirea titrului se face printr-una dintre următoarele metode:

1. Stabilirea gravimetrică a titrului.
2. Stabilirea volumetrică a titrului, pornind de la o substanță etalon, care se cântărește cu o anumită exactitate și precizie.
3. Stabilirea volumetrică a titrului, pe baza echivalenței chimice a două soluții, dintre care una are deja titrul cunoscut.

Deoarece în procesul de stabilire a titrului intervin mulți factori aleatori, a căror influență nu poate fi exclusă niciodată (imposibilitate de principiu!), la orice stabilire a unui titru se comite o eroare mai mare sau mai mică, de ordin întâmplător sau de ordin sistematic. În asemenea cazuri este greu de stabilit dacă titrul este sau nu afectat de o eroare întâmplătoare sau de una sistematică. Pentru eliminarea dubiilor și în vederea găsirii unui titru cât mai apropiat de valoarea adevărată, obișnuit se stabilește titrul făcând mai multe probe pe același nivel de concentrație, din care se face o medie, cu care se calculează apoi titrul, sau din fiecare determinare se calculează un titru aparte și se face apoi media titrurilor astfel obținute. În multe cazuri se obișnuiește să se facă determinări pe câteva nivele de concentrație relativ apropiate, se calculează din fiecare determinare câte un titru și se face apoi o medie. Pentru siguranță, unii cercetători stabilesc titrul prin mai multe procedee și dacă acestea duc la rezultate relativ concordante, se face o medie și se admite că media aproximează cel mai bine valoarea adevărată. Este evident însă, că orice procedeu clasic s-ar accepta, nu se poate ajunge decât cel mult la o valoare apropiată mai mult sau mai puțin de valoarea adevărată și numai în cazuri extrem de rare și absolut numai întâmplător se poate obține un titru care să coincidă cu valoarea adevărată. Întrucât diferența dintre titrul real și titrul stabilit este totdeauna pozitivă sau negativă, este evident că atunci când se lucrează cu volume mai mari de soluție titrantă, eroarea respectivă se multiplică direct proporțional cu volumul și de multe ori poate aduce grave prejudicii în analiză. Pentru evitarea acestei situații este necesar să se dispună de un procedeu care să permită obținerea unei valori atît de apropiate de valoarea reală, încît să se excludă posibilitatea ca în decursul titrărilor erorile întâmplătoare care au însoțit stabilirea titrului să se transforme în erori sistematice de analiză. Un asemenea

procedeu nu poate fi însă dat decât bazat pe considerente statistice, așa cum reiese din cele de mai jos.

Dacă se consideră o funcție teoretică de titrare oarecare [1-3]:

$$C_i = f \cdot V_i \quad (1)$$

(unde C_i este concentrația reală a unei substanțe de titrat, iar V_i este volumul teoretic de echivalență) și dacă se explicitizează funcția f :

$$C_i = \frac{M_D \cdot T}{M_T} \cdot V_i \quad (2)$$

(unde M_D este masa echivalentă a substanței titrate, T este titrul soluției titrante, iar M_T este masa echivalentă a substanței din soluția titrantă), se vede că pentru un caz dat, valoarea concretă a funcției teoretice de titrare f este dată tocmai de titrul soluției titrante. Deoarece la verificarea unei metode de analiză, lucrându-se pe mai multe nivele de concentrație, se obține totdeauna o funcție practică de titrare:

$$\bar{C}_i = f\bar{V}_0 + \bar{f} \cdot \bar{V}_i \quad (3)$$

(unde $f\bar{V}_0$ este ordonata la origine a dreptei celei mai probabile, \bar{V}_i este volumul final cel mai probabil cu ajutorul căruia se calculează o medie \bar{C}_i care aproximează cu cea mai mare probabilitate valoarea reală C_i), se vede că există posibilitatea de a se obține pentru orice caz concret valoarea cea mai probabilă a titrului soluției. Se mai vede că în absența unor erori sistematice de concepție și de execuție, dreptele (1) și (3) trebuie să se suprapună riguros, deci $\bar{C}_i = C_i$. În același timp, în absența oricăror erori sistematice, ordonata la origine nu se deosebește semnificativ de valoarea sa teoretică nulă, deci $f\bar{V}_0 \approx 0$. Întrucât \bar{V}_i este o variabilă aleatoare care parcurge cu cea mai mare probabilitate valorile teoretice V_i ale punctului de echivalență, se mai poate admite $\bar{V}_i = V_i$. Se poate deci scrie:

$$\bar{f} = f \quad (4)$$

respectiv:

$$\bar{f} = \frac{M_D \cdot T}{M_T} \quad (5)$$

de unde:

$$T = \frac{M_T \cdot \bar{f}}{M_D} \quad (6)$$

Cu ajutorul formulei (6) se poate calcula titrul cel mai probabil, deoarece funcția practică de titrare estimează cu cea mai mare probabilitate funcția teoretică de titrare, fiind stabilită pe un număr suficient de mare de nivele de concentrație.

Pentru a avea termen de comparație, mai jos se prezintă mai întâi rezultatele obținute la stabilirea obișnuită a titrului unei soluții de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată EDTA sau $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, de masă molară 372,25). Titrul soluției de complexon III s-a stabilit pornind de la o soluție de acetat de zinc aproximativ 0,02 M, obținută prin cântărirea a 4,3900 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ care au fost aduse într-un balon cotat de 1 dm³, deci $T = 1,3072 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{cm}^3$. Din această soluție s-au titrat 32 probe de câte 20,00 cm³. Titrarea s-a făcut la pH = 9

Tabel 1

Proba	V_i cm ³	Proba	V_i cm ³	Proba	V_i cm ³
1	18,17	12	18,35	23	18,20
2	18,20	13	18,30	24	18,20
3	18,10	14	18,29	25	18,10
4	18,05	15	18,30	26	18,09
5	18,05	16	18,21	27	18,11
6	18,10	17	18,29	28	18,20
7	18,05	18	18,20	29	18,15
8	18,10	19	17,90	30	18,05
9	18,10	20	17,89	31	18,15
10	18,05	21	18,05	32	18,09
11	18,45	22	18,10	-	-

$\bar{V}_i = 18,12$ cm³ EDTA (media aritmetică)

(folosind câte 5 cm³ dintr-o soluție tampon obținută din 70 g NH₄Cl și 540 cm³ amoniac concentrat, totul adus la 1 dm³), în prezență de eriocrom negru T. Rezultatele obținute sînt date în tabelul I.

Considerînd masa molară a acetatului de zinc egală cu 219,50 și masa molară a complexonului III, cu ajutorul volumului final mediu \bar{V}_i din tabelul I se poate calcula titrul căștuit al soluției de complexon III:

$$T = 8,216 \text{ mg Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/\text{cm}^3 \quad (7)$$

iar cu acest titru, se poate calcula funcția teoretică de titrare a zincului cu complexon III:

$$C_i = 1,4430 \cdot V_i \text{ mg Zn}^{2+}/\text{probă} \quad (8)$$

Dacă se reprezintă grafic această funcție de titrare (în coordonate $C_i - V_i$) și se reprezintă și punctul corespunzător cantității de Zn²⁺ luate în fiecare probă titrată, corespunzător volumului mediu \bar{V}_i , se vede imediat că punctul experimental nu se așază riguros pe dreapta (8), fapt care denotă că media \bar{V}_i este abătută puțin de la volumul teoretic de echivalență. În acest caz concret, s-a comis o eroare întîmplătoare negativă. Este evident că la titrări această eroare se va propaga și poate deveni la un moment dat o sursă de erori sistematice de analiză. În cazul nostru, folosirea acestui titru la verificarea unei metode de analiză, a arătat că banda de dispersie a funcției practice de titrare nu a cuprins în întregime funcția teoretică de titrare (8). De altfel, această observație a stat la baza acestui studiu, întrucît metoda verificată nu conținea erori de concepție și la verificare nu s-au comis erori de execuție.

Reluînd stabilirea titrului, de data aceasta pe baze probabilistice și statistice, s-a pornit din nou de la o soluție de acetat de zinc de aceeași molaritate, cînd s-au cîntărit 4,6844 g Zn(CH₃COO)₂ · 2 H₂O, care s-au solvit și s-au adus la 1 dm³ soluție. În acest caz $T = 1,5952$ mg Zn²⁺/cm³. Din această soluție s-au luat cantități crescînde de Zn²⁺ câte o probă pe fiecare nivel de concentrație, care au fost titrate în mod identic, cu aceeași soluție de complexon III. Rezultatele sînt date în tabelul 2. Folosind cunoscutele formule din statistica liniei drepte, cu ajutorul datelor din tabelul 2 s-a calculat funcția practică de titrare:

$$\bar{C}_i = -0,2452 + 4,8282 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}/\text{probă} \quad (9)$$

Tabel 2

V_i cm ³ acetat de zinc	C_i mg acetat de zinc	C_i mg Zn ²⁺	V_i cm ³ EDTA
3,00	14,05	4,19	3,00
4,00	18,74	5,58	3,94
5,00	23,42	6,98	4,90
6,00	28,11	8,37	5,80
7,00	32,79	9,77	6,90
8,00	37,48	11,16	7,80
9,00	42,16	12,56	8,79
10,00	46,84	13,95	9,70
11,00	51,53	15,35	10,70
12,00	56,21	16,74	11,70
13,00	60,90	18,14	12,62
14,00	65,58	19,53	13,60
15,00	70,27	20,93	14,61
16,00	74,95	22,32	15,62
17,00	79,63	23,72	16,60
18,00	84,32	24,11	17,50
19,00	89,00	26,51	18,60
20,00	93,69	27,90	19,50
21,00	98,37	29,30	20,40
22,00	103,06	30,69	21,35
23,00	107,74	32,09	22,30

Aplicînd acum relația (6), se obține :

$$T = \frac{372,25 \cdot 4,8282}{219,50} = 8,1876 \text{ mg Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O/cm}^3 \quad (10)$$

Se vede că această valoare este puțin diferită de valoarea din egalitatea (7), chiar dacă diferența dintre cele două cifre nu pare semnificativă. Dacă se calculează cu acest titru funcția teoretică de titrare, se obține :

$$C_i = 1,4378 \cdot V_i \text{ mg Zn}^{2+}/\text{probă} \quad (11)$$

Reprezentînd grafic această funcție de titrare, împreună cu punctele din tabelul 2, se observă că de data aceasta punctele experimentale se așează satisfăcător pe dreapta cea mai probabilă (11), deci se poate afirma că într-adevăr titrul din egalitatea (10), pentru condițiile concrete în care s-a lucrat, reprezintă titrul cel mai probabil al soluției de complexon III. Natural, folosind acest titru, s-a eliminat posibilitatea transformării erorii întâmplătoare în eroare sistematică, fapt care s-a concretizat, la verificarea metodei studiate, prin includerea practic totală a funcției teoretice în banda de dispersie a funcției practice de titrare.

În ce privește determinările gravimetrice, se poate considera funcția teoretică de determinare gravimetrică [1-3]:

$$C_i = f \cdot G_i \quad (12)$$

(unde C_i este concentrația reală a unei substanțe care se determină gravimetric, G_i este cantitatea de substanță cîntărită, iar f este funcția teoretică propriu-zisă, cunoscută

obişnuit sub numele de factor gravimetric) și funcția practică de determinare gravimetrică :

$$\bar{C}_i = f\bar{G}_0 + \bar{f} \cdot \bar{G}_i \quad (13)$$

(unde $f\bar{G}_0$ este ordonata la origine a dreptei celei mai probabile, \bar{G}_i o medie care aproximează cel mai bine valoarea teoretică G_i , iar \bar{f} este funcția practică care estimează cel mai probabil funcția teoretică f). În cazul în care titrul soluției trebuie stabilit pe cale gravimetrică, se poate proceda în felul următor : se iau volume crescînde din soluția căreia urmează a i se stabili titrul, se precipită, se aduce la masă constantă și se cîntărește. Între volumele V_i de soluție și masele G_i de precipitate cîntărite se poate scrie relația :

$$G_i = \frac{M_c \cdot T}{M_T} \cdot V_i \quad (14)$$

(unde M_c este masa molară a substanței cîntărite, M_T este masa echivalentă a substanței solvite în soluție, iar T este titrul soluției). Cu ajutorul celor două șiruri G_i și V_i , folosind din nou formulele cunoscute din statistica liniei drepte, se poate calcula dreapta cea mai probabilă :

$$\bar{G}_i = f\bar{V}_0 + \bar{f} \cdot \bar{V}_i \quad (15)$$

și admitînd din nou aproximația $\bar{G}_i = G_i$ și $f \cdot \bar{V}_0 = 0$, pentru $\bar{V}_i = V_i$, se obține :

$$T = \frac{M_T \cdot \bar{f}}{M_c} \quad (16)$$

Această formulă se poate folosi cu succes pentru aflarea titrului cel mai probabil al unei soluții, dacă stabilirea titrului se face pe cale gravimetrică. Ca exemplu, se dă mai jos determinarea titrului unei soluții de sulfat de aluminiu aproximativ 0,1 M, cînd s-a precipitat hidroxidul de aluminiu, care a fost calcinat și cîntărit apoi sub formă de oxid de aluminiu. S-a lucrat pe un singur nivel de concentrație, luînd 10 probe de cîte 20,00 cm³. În fiecare probă s-au adăugat cîte 10 cm³ acid clorhidric concentrat, s-a adus cu apă distilată pînă la 100 cm³, s-a fiert și s-a precipitat hidroxidul de aluminiu la cald. Precipitatele au fost spălate cu apă caldă pînă la liber de clorură, s-au calcinat la masă constantă la 900°C, timp de 40 minute, s-au răcit și s-au cîntărit. Rezultatele sînt date în tabelul 3. Folosind media celor zece probe cîntărite, s-a calculat obişnuit următorul titru :

$$T = 5,467 \text{ mg Al}^{3+}/\text{cm}^3 \quad (17)$$

Cu ajutorul factorului gravimetric se poate scrie funcția teoretică de determinare gravimetrică a aluminiului sub formă de oxid de aluminiu :

$$C_i = 0,5291 \cdot G_i \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (18)$$

Dacă se reprezintă grafic această funcție și se mai reprezintă și punctul corespunzător mediei din tabelul 3 și cantității de Al³⁺ luate în fiecare din cele zece probe (calculate cu titrul ultim), se poate ușor observa că punctul experimental nu se așează pe dreapta teoretică (18). În acest caz, punctul experimental se așează sub dreaptă, ceea ce arată fie o calcinare insuficientă, fie o precipitare incompletă, fie în sfîrșit o eroare întîmplătoare negativă la stabilirea titrului. Reluînd stabilirea titrului pe

Tabel 3

Proba	G_i mg Al_2O_3 /probă
1	187,4
2	201,2
3	201,0
4	210,6
5	205,4
6	226,4
7	206,0
8	211,8
9	203,4
10	212,2

$G_i = 206,54$ mg Al_2O_3 /probă (media aritmetică)

cale statistică, s-au făcut precipitări după același procedeu, dar lucrându-se cu cantități crescînde de soluție de sulfat de aluminiu, pe zece nivele de concentrație cuprinse între 15 cm³ și 24 cm³ soluție de sulfat de aluminiu. Datele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 4. Din aceste date s-a calculat dreapta cea mai probabilă:

$$\bar{G}_i = -0,584 + 11,968 \cdot \bar{V}_i$$

mg Al_2O_3 /probă

(19)

Tabel 4

V_i cm ³ sol Al^{3+} luat	G_i mg Al_2O_3 /probă	C_i mg Al^{3+} /probă
15,00	177,8	95,02
16,00	191,0	101,35
17,00	202,0	106,69
18,00	216,2	114,02
19,00	227,0	120,36
20,00	240,5	126,69
21,00	251,0	133,03
22,00	262,0	139,36
23,00	275,2	145,69
24,00	285,3	152,03

Dacă se introduce acum coeficientul unghiular al dreptei (19) în formula (16), ținînd cont că masa echivalentă a substanței solvite este egală cu dublul masei ionului de aluminiu, iar masa substanței cîntărite este egală cu masa molară a oxidului de aluminiu, se obține titrul cel mai probabil:

$$T = \frac{2 \cdot 26,98 \cdot 11,968}{101,96} = 6,3345 \text{ mg } Al^{3+}/cm^3$$

(20)

Se vede că acest titru diferă mult de cel din egalitatea (17), dar dacă se reprezintă grafic funcția teoretică (18) și datele tabelului 4, calculate cu acest titru, se poate observa că punctele experimentale se așează satisfăcător pe funcția teoretică de determinare, ceea ce arată că acest titru estimează corect titrul adevărat al soluției de aluminiu.

Din cele de mai sus se vede că noul procedeu permite stabilirea unui titru foarte apropiat de cel real și s-a eliminat posibilitatea transformării erorii întîmplătoare, care însoțește stabilirea titrului, în eroare sistematică de lucru. Se mai vede că pentru prima dată se dă un procedeu prin care se poate verifica dacă titrul stabilit aproximează corect sau nu titrul real al soluției. Studiînd datele din tabelul 1 și din tabelul 3, se vede că rezultatele experimentale au fost suficient de apropiate unele de altele, totuși titrurile calculate nu aproximasau în suficientă măsură titrul real, deci concordanța dintre rezultatele unui grup de măsurări nu este un criteriu pentru obținerea unui titru corect.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Al. Crişan, L. Georgescu, A. V. Nechita, Buletinul Institutului Pedagogic de 3 ani, Baia Mare, Seria B, 1969, p. 227.
2. I. Al. Crişan, *Statistica analizelor chimice*, în: „Metode fizice de analiză în chimia analitică” (coordonator: G. Baiulescu), Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, Bucureşti, 1970, p. 110–200.
3. I. Al. Crişan, I-a sesiune de comunicări în controlul statistic al calităţii produselor și statistică industrială. Săvineşti, mai 1970, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, Bucureşti, 1970, vol. 2, p. 113–119.

НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЙ ТИТР

(Резюме)

Приводится новый статистический метод получения титра раствора волуметрическим или гравиметрическим путём. Новый метод устраняет возможность превращения случайных ошибок, сопровождающих установление титра, в систематические рабочие ошибки. Одновременно приводится метод проверки правильности установленного титра.

THE MOST PROBABLE TITRE

(Summary)

A new, statistic method of obtaining, volumetrically and gravimetrically, the titre of a solution is presented in the paper. The new method eliminates the possibility of transforming the random errors in establishing the titre into systematic errors of work. A method is also presented for checking up the correctness of the titre.

ASUPRA CINETICII UNOR REACȚII CATALITICE

D. COSTACHE*

Fiecare reacție chimică are o anumită viteză de desfășurare.

Accastă viteză depinde în primul rînd de cantitățile reactanților și apoi de temperatură și catalizatori.

Se vorbește de cataliză atunci cînd o cantitate relativ mică dintr-un compus adăugat unei reacții oarecare provoacă o accelerare însemnată a reacției deschizînd o nouă cale de reacție. Pe baza acestei definiții cataliza cuprinde toate cazurile cînd în sistemul reactant se introduce printr-o metodă oarecare atomi sau radicali liberi care inițiază un lanț.

Se poate spune că un catalizator este o substanță care participă la reacția chimică, regăsindu-se după fiecare reacție elementară sau ca o substanță a cărei concentrație apare în ecuația cinetică, deși substanța însăși nu apare în ecuația stoechiometrică.

Deși s-au elaborat multe teorii în ce privește cataliza, mecanismul său intim încă nu a fost elucidat în toate cazurile.

Pentru o mare categorie de reacții (în special pentru cele în mediu omogen), creșterea vitezei de reacție datorată catalizatorilor este proporțională cu concentrația acestora, adică

$$v = \beta \cdot \Phi \cdot c \quad (1)$$

unde

v — este viteza reacției catalitice;

β — este constanta catalitică a vitezei de reacție;

Φ — este o funcție ce reprezintă contribuția totală a concentrațiilor tuturor participanților la reacție;

c — este concentrația catalizatorului.

Pe această bază s-au instituit metode de determinare analitică a concentrațiilor catalizatorilor.

Cîteva din aceste metode, cunoscute sub numele de metode cinetice sînt cuprinse în lucrările [1—15].

Lucrarea de față studiază reacția dintre apă oxigenată și roșu de brom pirogalol și reacția dintre apă oxigenată și ponceau rot, ambele în mediu alcalin. Aceste reacții sînt catalizate de ionii de cobalt.

* Catedra de chimie analitică, Facultatea de chimie, Universitatea București.

Întrucît roşul de brom pirogalol şi ponceau rot sînt substanţe colorate iar în urma reacţiilor cu apa oxigenată se obţin produşi incolori, faptul a permis ca aceste reacţii să fie studiate spectrofotometric. S-au înlocuit deci concentraţiile cu densităţile optice prin intermediul relaţiei Lambert — Beer — Bouguer. Studiul acestor reacţii a arătat că ele se desfăşoară cu o viteză măsurabilă numai dacă raportul concentraţiei apei oxigenate faţă de concentraţia reactivului organic este atît de mare încît să se poată considera concentraţia apei oxigenate practic constantă. În această situaţie ne aflăm în cazul unor reacţii pseudomonomoleculare faţă de reactivul organic cînd constanta de viteză o aflăm cu ajutorul relaţiei:

$$k = 2,303 \frac{\log D_1 - \log D_2}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

Menţionăm la început că temperatura poate schimba viteza de reacţie.

De aceea toate determinările au fost efectuate la temperatură constantă.

În cadrul lucrării de faţă ne-am propus să calculăm energiile de activare pentru sistemele menţionate mai sus, la diferite concentraţii de catalizator, urmărind variaţia acestora şi a factorilor preexponenţiali. Energia de activare E cît şi factorul preexponenţial A i-am calculat cu ajutorul relaţiei lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

care după transformările cerute de calcul devine:

$$E = 2,203 R \log \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (4)$$

În tabelele următoare se dau variaţiile constantelor de viteză k_1 la diferite concentraţii de catalizator (ionii de cobalt).

Tabel 1

Valorile lui k pentru diferite temperaturi (Roşu de brom pirogalol)

T°	288	293	298	303	308
Reacţia necatalitică	$a = 4,06 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$				
$k \cdot 10^{-3}$	2,04	3,56	4,19	6,93	8,57
$\log k$	-1,691	-1,449	-1,378	-1,160	-1,067
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 12\,605 \text{ cal/mol}$	$A = 7,38 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$				
Conc. catal. $7,76 \cdot 10^{-1} \text{ g Co/cm}^3$	$a = 2,80 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$				
$k \cdot 10^{-3}$	2,45	3,72	4,85	7,36	9,59
$\log k$	-1,611	-1,430	-1,315	-1,133	-1,019
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 11\,885 \text{ cal/mol}$	$A = 2,01 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$				

Tabel 1 (continuare)

T°	288	293	298	303	308
Conc. catal. $15,25 \cdot 10^{-10}$ g Co/cm ³			a = $2,80 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³		
k · 10 ⁻³	3,35	4,95	6,30	9,25	11,29
log · k	-1,475	-1,306	-1,200	-1,034	-0,950
1/T · 10 ⁻³	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
E = 10 670 cal/mol			A = $4,23 \cdot 10^6$ min ⁻¹		
Conc. catal. $23,28 \cdot 10^{-10}$ g/cm ³			a = $2,80 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³		
k · 10 ⁻³	4,02	5,76	7,19	10,26	12,89
log · k	-1,400	-1,240	-1,144	-0,998	-0,890
1/T · 10 ⁻³	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
E = 10 240 cal/mol			A = $2,33 \cdot 10^6$ min ⁻¹		
Conc. catal. $31,04 \cdot 10^{-10}$ g/cm ³			a = $2,80 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³		
k · 10 ⁻³	4,74	6,68	8,07	11,69	14,31
log · k	-1,325	-1,175	-1,093	-0,933	-0,845
1/T · 10 ⁻³	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
E = 9 500 cal/mol			A = $6,67 \cdot 10^5$ min ⁻¹		
Conc. catal. $38,80 \cdot 10^{-10}$ g/cm ³			a = $2,80 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³		
k · 10 ⁻³	5,99	7,75	9,14	12,97	15,74
log · k	-1,226	-1,111	-1,040	-0,887	-0,803
1/T · 10 ⁻³	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
E = 8 485 cal/mol			A = $1,52 \cdot 10^5$ min ⁻¹		

Tabel 2

Valorile lui k pentru diferite temperaturi (Ponceau rot)

T°	288	293	298	303	308
Reacția necatalitică			a = $4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³		
k · 10 ⁻³	0,46	1,24	2,19	2,99	5,54
log · k	-2,348	-1,907	-1,660	-1,525	-1,257
1/T · 10 ⁻³	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
E = 21 840 cal/mol			A = $2,43 \cdot 10^{14}$ min ⁻¹		

Tabel 2 (continuare)

T°	288	293	298	303	308
Conc. catal. $3,78 \cdot 10^{-2}$ g Co/cm ³				$a = 4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³	
$k \cdot 10^{-3}$	1,15	2,94	3,55	9,70	12,65
$\log \cdot k$	-1,940	-1,532	-1,450	-1,014	-0,898
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 21\ 055$ cal/mol				$A = 1,49 \cdot 10^{14}$ min ⁻¹	
Conc. catal. $9,45 \cdot 10^{-2}$ g/cm ³				$a = 4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³	
$k \cdot 10^{-2}$	2,07	4,83	5,68	14,49	18,63
$\log \cdot k$	-1,684	-1,316	-1,246	-1,839	-0,730
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 19\ 300$ cal/mol				$A = 1,20 \cdot 10^{13}$ min ⁻¹	
Conc. catal. $15,12 \cdot 10^{-2}$				$a = 4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³	
$k \cdot 10^{-2}$	3,14	6,79	8,16	19,01	24,01
$\log \cdot k$	-1,503	-1,169	-1,089	-0,721	-0,620
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 17\ 865$ cal/mol				$A = 1,44 \cdot 10^{13}$ min ⁻¹	
Conc. catal. $18,90 \cdot 10^{-2}$ g/cm ³				$a = 4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³	
$k \cdot 10^{-2}$	4,02	8,64	10,20	23,34	28,94
$\log \cdot k$	-1,306	-1,064	-0,992	-0,632	-0,539
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 17\ 333$ cal/mol				$A = 7,36 \cdot 10^{11}$ min ⁻¹	
Conc. catal. $28,35 \cdot 10^{-2}$ g Co/cm ³				$a = 4,70 \cdot 10^{-5}$ g/cm ³	
$k \cdot 10^{-2}$	6,35	11,63	13,91	27,91	36,17
$\log \cdot k$	-1,198	-0,935	-0,857	-0,555	-0,442
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24
$E = 15\ 280$ cal/mol				$A = 2,91 \cdot 10^{10}$ min ⁻¹	

În continuare se reprezintă diagramele energiilor potențiale pentru sistemele studiate.

Întrucît nu dispunem de valorile energiilor potențiale ale reacțiilor și produșilor de reacție, singura mărime semnificativă care figurează în aceste diagrame este energia de activare. Apreciem că prezentarea acestor diagrame este indicată pentru

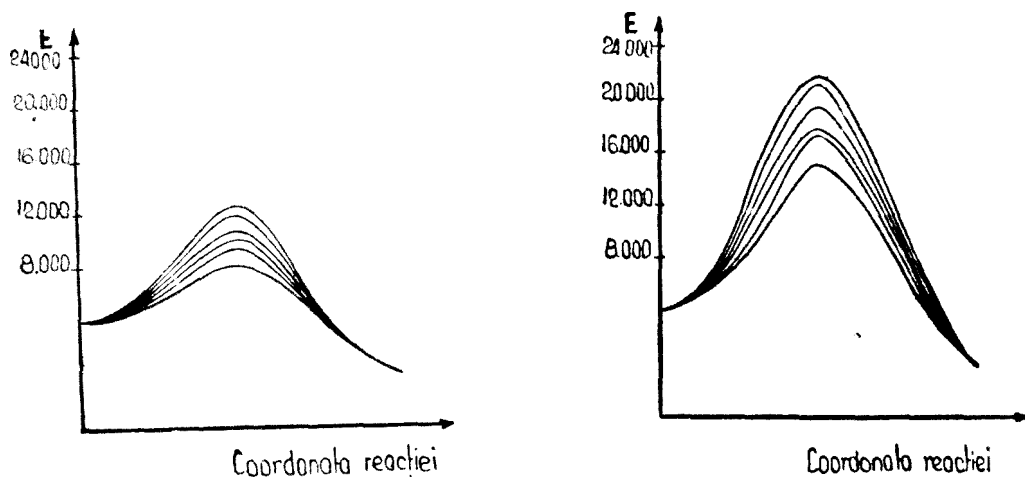


Fig. 1 și 2. Diagramele energiilor potențiale.

vizualizarea efectului de scădere a energiei de activare odată cu creșterea concentrației de catalizator.

Calcularea constantelor reale de viteză. Am precizat anterior că reacțiile descrise au viteză măsurabilă dacă raportul concentrațiilor reactivilor permite ca ele să fie considerate pseudomonomoleculare. În realitate procesele descrise sînt bimoleculare iar în tabelul următor (tabelul 3) redăm constantele reale de viteză și factorii preexponențiali corespunzători.

În concluzie se poate spune că reacțiile studiate sînt reacții catalitice, iar acțiunea catalizatorului se manifestă atît printr-o creștere a vitezei de reacție cît și printr-o scădere a energiei de activare.

(Intrat în redacție la 29 aprilie 1971)

Tabel 3

Valorile constantelor reale de viteză și a factorilor preexponențiali

Conc. C_0 (g/cm ³)	k_p (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)	A (mol ⁻¹ · l · sec ⁻¹)
-------------------------------------	---	---

Roșu de brom pirogalol

7,76 · 10 ⁻¹⁰	5,98 · 10 ⁻³	1,05 · 10 ⁷
15,53 · 10 ⁻¹⁰	6,93 · 10 ⁻³	2,87 · 10 ⁶
23,28 · 10 ⁻¹⁰	9,00 · 10 ⁻³	6,04 · 10 ⁵
31,04 · 10 ⁻¹⁰	10,27 · 10 ⁻³	3,32 · 10 ⁴
38,80 · 10 ⁻¹⁰	11,53 · 10 ⁻³	9,53 · 10 ³
	13,06 · 10 ⁻³	2,17 · 10 ²

Poneau rot

3,78 · 10 ⁻⁹	1,72 · 10 ⁻³	3,37 · 10 ¹⁰
9,45 · 10 ⁻⁹	4,08 · 10 ⁻³	2,07 · 10 ¹⁰
15,12 · 10 ⁻⁹	6,70 · 10 ⁻³	1,67 · 10 ¹⁰
18,90 · 10 ⁻⁹	9,43 · 10 ⁻³	2,00 · 10 ¹¹
28,35 · 10 ⁻⁹	12,00 · 10 ⁻³	1,02 · 10 ¹¹
	16,15 · 10 ⁻³	4,04 · 10 ⁹

BIBLIOGRAFIE

1. D. Costache și Gr. Popa, *Analele Univ. București*, **17** (2), 55 (1968).
2. Gr. Popa et D. Costache, *Rev. Roumaine, Chim.*, **13**, 573 (1968).
3. D. Costache and P. Junie, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 597 (1970).
4. D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 761 (1970).
5. D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 945 (1970).
6. D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1349 (1970).
7. D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1181 (1970).
8. D. Costache și Gr. Popa, *Analele Univ. București*, **19** (2), 151 (1970).
9. D. Costache, *Chimie analitică*, **1** (4), 198 (1971).
10. D. Costache, *Chimie analitică*, **1** (2), 120 (1971).
11. D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 565 (1971).
12. D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 681 (1971).
13. D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 849 (1971).
14. D. Costache and S. Sasu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1211 (1971).
15. D. Costache și Gr. Popa, *Analele Univ. București*, **20** (1), 1211 (1971).

ОТНОСИТЕЛЬНО КИНЕТИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Резюме)

В настоящей работе представлено вычисление энергии активации реакции перекиси водорода-бромпирагаллол ред и перекиси водорода-понсо рот, катализированных при помощи ионов кобальта.

Измеряются постоянные скорости реакции и их изменение в зависимости от колебаний температуры. Вычисляются преэкспоненциальные факторы и реальные постоянные скоростей.

SUR LA CINÉTIQUE DE QUELQUES RÉACTIONS CATALYTIQUES

(Résumé)

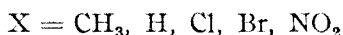
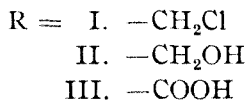
Dans le présent mémoire on calcule l'énergie d'activation des réactions eau-oxygénée-rouge de brome pyrogallol et eau oxygénée-ponceau rouge catalysés par le cobalt. On mesure les constantes de vitesse et leur variation par rapport à la température. On calcule les facteurs préexponentiels et les constantes de vitesse réelle.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR HETEROCICLI (XXII)*

Studiul reactivității unor 2-Ar-4-R-tiazoli

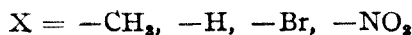
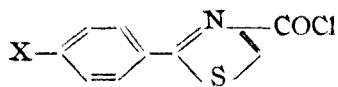
IOAN SIMITI, MARIA FARKAS și IOAN SCHWARTZ

Într-o lucrare anterioară ne-am ocupat de nitrarea și halogenarea 2-fenil-4-clormetil-tiazolului [1] cu care ocazie am observat că acest ansamblu se bromurează foarte ușor în poziția 5 a tiazolului. De aceea în continuare ne-am propus să urmărim influența unor substituenți donori și acceptori de electroni din poziția para a nucleului benzenic asupra vitezei de bromurare și implicit eventuala aplicabilitate a ecuației Hammett în această serie. Totodată ne-am gândit și la eventuala influență pe care ar putea-o prezenta R-ul din poziția 4 asupra aceleiași reacții.



De la început trebuie să subliniem faptul că prezența grupei carboxilice în poziția 4 a îngreunat foarte mult reacția de bromurare, fapt care nu ne-a permis ca în condițiile noastre de lucru să putem urmări cantitativ cinetica bromurării. În același timp acest rezultat confirmă presupunerea noastră că nu este indiferentă natura substituentului din poziția 4.

Desigur influența substituenților din poziția para a nucleului benzenic se face resimțită și asupra reactivității substituenților din poziția 4 a nucleului tiazolic. În consecință ne-am propus să urmărim și viteza de hidroliză a diverselor cloruri de acizi.



IV.

Metoda de lucru. În ceea ce privește reacția de bromurare, ea s-a făcut cu brom p.a. în CH_3COOH p.a., substanțele fiind dizolvate tot în CH_3COOH p.a. Menționăm că s-au făcut determinări în seria I și cu substanțe dizolvate în alcool metilic. Variația concentrației bromului s-a urmărit spectral cu ajutorul unui spectrocrometru „Spekol” Zeiss Jena, prevăzut cu dispozitivul EK₅, care

* Lucrarea face parte din teza de doctorat a lui M. Farkas, condusă de prof. dr. doc. V. Fărcașan, Catedra de chimie organică.

permite termostatarea cuvei cu termostat Höppler. S-a lucrat la lungimea de undă 490 nm., cu o cuvă de 1 cm. După amestecarea celor două soluții, prima citire de extincție s-a putut face după 30". S-a luat temperatura soluției înainte și după experiență. În toate cazurile variația temperaturii nu a depășit $\pm 0,25^\circ\text{C}$. Pentru a calcula concentrațiile de brom corespunzătoare s-au dozat soluții de brom de concentrații molare diferite cu ajutorul unei soluții titrate de tiosulfat. S-a obținut o curbă etalon E/conc.mol. Br_2 .

Hidroliza clorurilor acide (seria IV) s-a urmărit conductometric cu ajutorul unui conductometru „Radelkis” tip OK 102/1. Paharul în care s-au introdus soluția și electrozii de platină, a fost prevăzut cu pereți dubli și termostatat cu un termostat Höppler, la $25 \pm 0,25^\circ\text{C}$. S-a lucrat la scara de $15 \mu\text{S}$ a conductometrului într-o soluție 82,5% dioxan/apă.

Rezultate. Reacția de bromurare fiind de ordinul II, constantele de viteză s-au calculat conform ecuației corespunzătoare. Un exemplu de calcul este dat în tabelul 1.

Tabel 1

$\Delta k = 1,108 \cdot 10^{-3}$
 $k = 2,01 \pm 0,035 (\pm 1,7\%)$

$b = \text{H} -$

temp. = 26°C

Nr. crt.	τ min.	(a - x) mol/l	(b - x) mol/l	$k \cdot 10^2$ l/mol.min.	$k_{\text{med}} 10^2$ l/mol, min.
1	0	$3,656 \cdot 10^{-2}$	$1,988 \cdot 10^{-2}$	—	
2	1	3,514	1,846	2,06	
3	2	3,396	1,728	1,99	
4	3	3,288	1,620	1,97	
5	4	3,184	1,516	1,99	
6	5	3,087	1,419	2,01	
7	6	3,004	1,336	2,01	2,01
8	8	2,866	1,198	1,97	
9	10	2,735	1,067	1,99	
10	12	2,607	0,939	2,96	
11	15	2,469	0,801	2,06	
12	20	2,321	0,653	1,97	

Unde ΔK este eroarea medie pătratică a mediei.

Cu ajutorul dreptelor $\log k/T$ în funcție de $1/T$ s-au calculat entropiile și entalpiile de activare, cât și, prin extrapolare, constantele de viteză la aceleași patru temperaturi pentru toate substanțele aparținând seriei I, în vederea comparării lor. Constantele de viteză sînt date în tabelul 2. Aceste determinări s-au făcut cu substanțe solvite în metanol.

Dat fiind faptul că determinările calitative în reacția de bromurare au fost efectuate numai în acid acetic, în afara celor arătate mai sus, s-au determinat constantele de viteză și în seria I numai în acid acetic, pentru a avea o privire comparativă cât mai reală asupra reactivității celor trei serii. Tot în tabelul 2 sînt date și constantele de viteză în reacția de bromurare a substanțelor seriei II, în acid acetic la 25° .

Tabel 2

X	$K \cdot 10^2$ l.mol/min.					
	20°	25°	35°	36^{**}	25^{***}	40°
$-\text{OC}_2\text{H}$	7,71	8,99	11,86	—	—	17,3
$-\text{CH}_3$	6,18	8,07	13,25	3,02	10,74	16,6
$-\text{H}$	1,37	1,84	3,23	1,31	4,72	4,46
$-\text{Br}$	0,66	0,846	1,25	0,682	2,03	1,94
$-\text{Cl}$	—	—	—	0,501	2,10	—
$-\text{NO}_2$	0,0077	0,0103	0,016	0,010	0,021	0,0203

Entropiile și entalpiile de activare se găsesc în tabelul 3.

Pentru a vedea dacă ecuația Hammett se aplică în aceste două serii de substanțe, s-a reprezentat $\log k$ în funcție de constantele de substituent σ Hammett (fig. 1).

Tabel 3

X	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger cal. grad ⁻¹	constanta de substituent
-OC ₂ H ₅	7,65	-33,7	-0,26
-CH ₃	7,8	-30,4	-0,17
-H	9,4	-34,1	0,00
-Br	9,8	-32,1	+0,223
-NO ₂	10,8	-35,0	+1,25

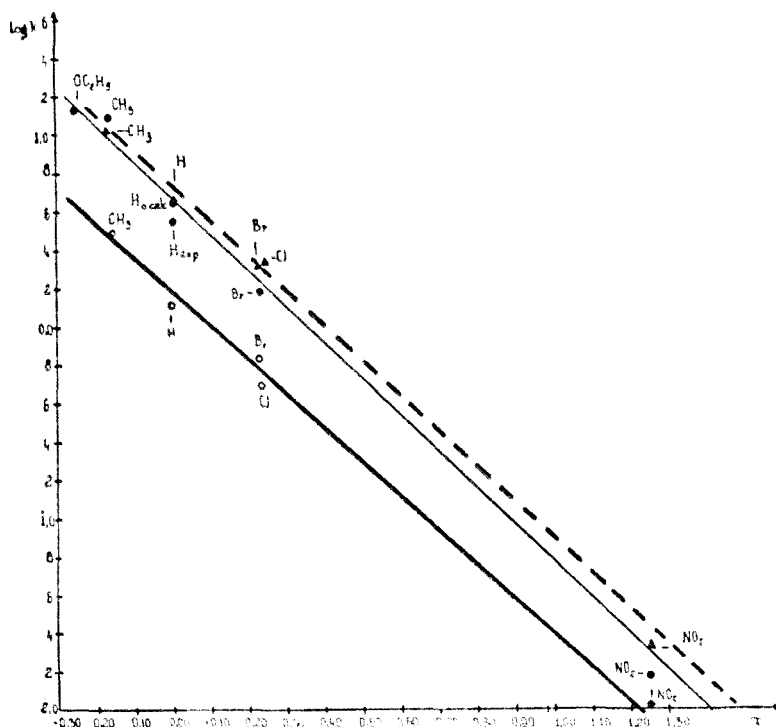


Fig. 1. Logaritmul constantelor de viteză de bromurare în funcție de σ Hammett. \blacktriangle — \blacktriangle Seria II la 25°C, $\rho = -1,73$; \bullet — \bullet seria I în alcool la 35°C, $\rho = -1,81$; \circ — \circ seria I în acid acetic la 25°C, $\rho = -1,79$.

Hidroliza clorurilor acide se desfășoară conform reacției de ordinul întâi. Constantele de viteză s-au calculat din coeficientul unghiular al dreptelor rezultate din prelucrarea statistică „prin metoda celor mai mici pătrate” a curbelor experimentale micro Siemens/timp. Rezultatele sînt date în tabelele 4 (un exemplu de variație a conductibilității în funcție de timp) și, respectiv, 5.

Tabel 4

$X = H$

Nr. crt.	τ min.	$R_{\infty} - R$	$\text{Log. } \frac{R_{\infty}}{R}$	$K \cdot 10^2 / \text{mol. min.}$
1	0,5	9,25	0,96614	6,926
2	1	7,9	0,89763	
3	1,5	7,2	0,85733	
4	2	6,5	0,81291	
5	3	5,5	0,74036	
6	4	4,7	0,67210	
7	5	4,0	0,60206	
8	7	3,0	0,47712	
9	10	2,0	0,30103	

Tabel 5

temp. = 25°C

Substanța	$k \cdot 10^2 / \text{mol. min.}$
-CH ₃	6,019
-H	6,926
-Br	7,650
-NO ₂	9,519

Reprezentarea grafică a variației logaritmului constantelor de viteză în funcție de constantele de substituent este dată în fig. 2.

Interpretarea rezultatelor. După cum se vede din tabelul 3, entropia de activare rămâne practic constantă (avînd în vedere erorile de determinare prin metoda spectrofotometrică). Este satisfăcut, deci, criteriul lui Hammett și Guérillot [2, 3], $\Delta\Delta S^* = 0$, pentru aplicabilitatea unei relații lineare în seria de reacție studiată. Se

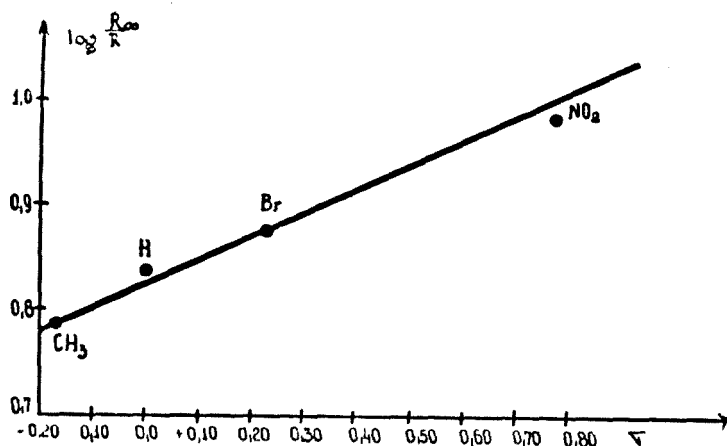


Fig. 2. Logaritmul constantelor de viteză de hidroliză în funcție de σ Hammett, la 25°C $\rho = +0,22$.

observă de asemenea că entalpia de activare scade o dată cu creșterea constantei de viteză.

O dată satisfăcută relația $\Delta\Delta S^* = 0$, era de așteptat ca ecuația Hammett să fie verificată în reacția de bromurare a substanțelor seriei I. Într-adevăr, după cum rezultă din fig. 1, punctele se așează mulțumitor pe dreapta, coeficientul de corelare $r = 0,94$ arătând o bună corelare.

Din prezentarea rezultatelor obținute, putem conchide că prezența unor grupe atrăgătoare în poziția para a nucleului benzenic, are ca rezultat o micșorare a vitezei de bromurare și invers, prezența unor grupe donoare de electroni, are ca rezultat creșterea vitezei de bromurare, ceea ce implică transmiterea efectului acestor grupe cu destul de mare ușurință prin ansamblul heterogen fenil-tiazol, unde este posibilă conjugarea $\pi - \pi$, (valoarea mare a lui $\rho = 1,73 - 1,79$). [4].

Merită menționat faptul că în cazul când R este clormetil sau hidroximetil, se observă diferențe ale valorilor constantelor de viteză, în sensul că cele ale alcoolilor sînt mai mari decît cele ale clormetililor, ceea ce ilustrează cantitativ influența substituenților din poziția 4 asupra reactivității poziției 5.

Faptul însă că cele două constante de reacție ρ_I și ρ_{II} sînt foarte apropiate, ne arată că transmisibilitatea efectelor substituenților din poziția para decurge în același mod în ambele serii (I și II).

Așa cum am arătat la început, influența X-lui și implicit a pX-fenilului nu poate fi exclusă nici în celelalte poziții ale nucleului tiazolic, fapt demonstrat de variația vitezei de hidroliză în funcție de natura lui X.

Din datele cantitative obținute, deși cazurile nu sînt absolut identice, rezultă totuși că influența X-lui, implicit pX-fenilului se face resimțită în ambele poziții, mult mai puternic în poziția 5 decît în poziția 4, așa cum de altfel era și de așteptat.

Acest lucru se vede și mai evident dacă luăm în considerare faptul că în cazul X = NO₂ în seria I și II am folosit pentru corelare $\sigma = +1,25$, iar în seria a IV-a, $\sigma = +0,778$ [4].

Clorurile de acizi ale 2(p-X-fenil)-4-carboxi-tiazolilor. Cca. 0,005 moli acid 2(p-X-fenil)-4-tiazolil-carboxilic se refluxează cu 10 ml SOCl₂ timp de 2 ore pe baie de apă. Excesul de SOCl₂ se îndepărtează prin distilare in vid. Reziduul se recrystalizează din benzen-benzină, se decolorează cu cărbune animal.

Nr. crt.	X	P.t.	Formula brută G.M.	N %	
				calc.	găsit.
1	CH ₃	93,5-94	C ₁₁ H ₈ ClNOS 237,705	5,89	5,63
2	H	98-99	C ₁₀ H ₆ ClNOS 223,679	6,26	5,95
3	Cl	101-102	C ₁₀ H ₄ Cl ₂ NOS 258,128	5,42	5,17
4	Br	98,5-99,5	C ₁₀ H ₄ ClBrNOS 302,587	4,62	4,56
5	NO ₂	145,5-146,5	C ₁₀ H ₄ ClN ₂ O ₂ S 268,679	10,42	10,34

(Intrat în redacție la 19 mai 1971)

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Simiti, M. Farkas, Chem, Ber. 98, 3446, (1965).
2. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc. Graw Hill, 1940, New-York.
3. C. Guerillot, J. Chim. Phys. 57, 1039, (1960); C. Guerillot, J. Chim. Phys. 59, 109, (1962).
4. D. Fărcașiu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R. 14, 37, (1966).

К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ(XXII)

Исследование реактивности некоторых 2-Ар-4-R-тиазолов

(Резюме)

В серии некоторых 2-арил-4-R-тиазолов изучалось, с одной стороны, влияние заместителей X из положения пара на реактивность положения 5 тиазол (с помощью бромирования), а также на реактивность положения 4 тиазол (с помощью гидролиза кислотных хлоридов) и, с другой стороны, зависимость реактивности положения 5 тиазол от природы группировки в положении 4. В каждом случае применялось уравнение Гамметта и вычислялись реакционные постоянные ρ , указывающие на одинаковый механизм передачи эффектов через систему арил-тиазол.

В серии I вычислены энтальпии и энтропии активации. Найдено, что $\Delta\Delta S \approx 0$.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE CERTAINS HÉTÉROCYCLES (XXII)

Etude de la réactivité de certains 2-Ar-4-R-thiazols

(Résumé)

Dans une série de 2-aryl-4-R-thiazols, on a étudié, d'une part l'influence des substitués X de la position para sur la réactivité de la position 5 thiazol (à l'aide de la bromuration), ainsi que sur la réactivité de la position 4 thiazol (à l'aide de l'hydrolyse des chlorures acides), et d'autre part la dépendance de la réactivité de la position 5 thiazol en fonction de la nature du groupement de la position 4. Dans chaque cas on a appliqué l'équation Hammett et on a calculé les constantes de réaction ρ , qui montrent le même mécanisme de transmission des effets par le système aryl-thiazol.

Dans la série I on a calculé les enthalpies et les entropies d'activation. On a trouvé que $\Delta\Delta S \approx 0$.

O carte valoroasă: **The Chemistry of Inorganic Ring Systems**, de dr. Ionel Haiduc.

Este cunoscut faptul că dezvoltarea explozivă a științei contemporane a determinat în mod nemijlocit diversificarea tematică de gen, extensivă și nivel de tratare a literaturii științifice.

Activitatea de informare și documentare a devenit o problemă pe cât de importantă pe atât de dificilă. Sistemul informațional modern oferă cititorului un aparat de documentare bine pus la punct, caracterizat prin rapiditate și operativitate, ceea ce permite economisirea timpului în vederea muncii de concepție.

Un rol tot atât de important în munca de informare îl joacă cartea științifică, căreia îi revine misiunea delicată de a face cunoscute cât mai repede posibil, și cât mai complet, rezultatele dintr-un anumit domeniu al științei. În acest sens cartea dr. Ionel Haiduc constituie un eveniment.

În ultimele decenii a apărut un nou domeniu în chimia anorganică și anume cel al substanțelor ce prezintă configurații structurale asemănătoare celor din chimia organică. Acest domeniu poartă denumirea de *Chimia ciclurilor anorganice*. Iată cuvintele autorului în acest sens: "Formation of homo- and heterocyclic compounds is a characteristic feature of organic chemistry. However, an appreciable number of ring systems, not containing carbon in their cyclic nuclei are known at this date and they will be the subject of this book. The chemistry of inorganic heterocycles can no longer be considered as being in its infancy. Perhaps, we can already consider the chemistry of inorganic ring systems as a self-consistent branch of inorganic chemistry, as the chemistry of coordination compounds is currently considered".

Autorul a fost preocupat de acest domeniu o dată cu începerea activității științifice, și l-a aprofundat lucrînd efectiv în două mari colective cunoscute pe plan mondial.

Între anii 1962—1965 a lucrat la Institutul de Tehnologie Chimică fină din Moscova cu prof. K. A. Andrianov, în domeniul ciclurilor cu siliciu azot și siliciu sulf.

În anii 1966—1968 a lucrat la Universitatea de Stat din Yowa — S.U.A. cu profesorul H. Gilman în domeniul cicloasilanilor, cicloasilazanilor și al compușilor silicoorganici polihalogenati.

Rodul muncii autorului s-a concretizat în aproximativ 40 de lucrări științifice și cartea pe care o prezentăm, unica monografie în acest domeniu.

Prima ediție a cărții a apărut în limba română în anul 1960. Ediția a doua în limba polonă în anul 1964. Ultima ediție a apărut în anul 1970 în editura Wiley-Interscience. Datorită preocupării permanente de a oferi cititorului de la o ediție la alta un material cât mai complet și judicios selecționat, autorul a reușit să aducă cărții perfecționări continue, astfel încît ea se situează printre cele mai valoroase lucrări ale anului 1970.

Din structura generală a cărții rezultă faptul că autorul a reușit să sistematizeze peste 5000 de referințe bibliografice într-un mod armonios în 7 capitole ce se întind pe 1200 pagini.

Capitolul I conține o clasificare originală, un sistem de nomenclatură unitară propus de autor, discuția structurii și naturii legăturii în ciclurile anorganice, precum și echilibrele cicluri-ciclu deschis și ciclu-ciclu.

Capitolul II conține descrierea compușilor homociclici (inele formate din atomi identici) cu Si, Sn, N, S, Se, P, As.

Capitolul III cuprinde heterocicluri în care B alternează cu N, O, S, P, As cu legături de tip covalent sau coordinativ.

Capitolul IV conține ciclurile cu Si, Ge, Sn, Pb, Ti în asociație cu O, N, Sn, Se.

Capitolul VI conține ciclurile de S și Se asociate cu N și O.

Capitolul VI este alcătuit din ciclurile P, As, Sb, V, asociate cu O, N, S.

În capitolul VII se descriu ciclurile coordinative ce conțin metale și se face legătura cu chimia coordinativă.

Lucrarea se încheie cu un index al ciclurilor anorganice, un index de autori și un index de subiecte.

O altă caracteristică a cărții privește modul armonios de imbinare a problemelor teoretice și

experimentale, astfel încît proprietățile diverselor substanțe sînt explicate pe baza cunoștințelor recente din domeniul teoriei structurii.

Avînd în vedere valoarea și unicitatea lucrării, considerăm că ar fi necesară apariția ultimei ediții și în limba română, și ne permitem să sugerăm aceasta forurilor în drept.

VICTOR NEAGU

**A III-a Conferință de chimie analitică.
Budapesta, august 1970.**

Între 24 și 29 august 1970 s-au desfășurat la Budapesta lucrările celei de a treia Conferințe de chimie analitică. Conferința a fost organizată de Societatea Ungară de Chimie, bucurându-se totodată de patronajul Uniunii Internaționale de Chimie pură și aplicată (IUPAC) și de acela al Departamentului de Științe Chimice al Academiei Ungare de Științe.

Festivitatea de deschidere a conferinței a avut loc în sala mare a Academiei de Științe Ungare.

Profesorul B. Lengyel, președintele Academiei de Științe, a evocat prin discursul ținut figura și activitatea profesorului L. Erdely. În continuare profesorul E. Pungor, președintele conferinței, a prezentat o expunere despre *Dezvoltarea recentă a chimiei analitice în Ungaria*.

Lucrările conferinței, care au început în după amiaza zilei de 24 august în modernul local al Politehnicii din Budapesta, s-au desfășurat pe trei secții: metode de separare, analiză organică și analiză termică.

Cele 16 conferințe plene, axate pe teme de importanță majoră pentru chimia analitică, au fost prezentate întotdeauna numai dimineața. De un viu interes din partea participanților s-au bucurat conferințele: *Unele dezvoltări recente în separarea unor metale*, ținută de profesorul R. Belcher (Anglia); *Cromatografia electrolitică și detectarea coulometrică cu electrod-coloană* a profesorului T. Fujinaga (Japonia); *Metode de separare în analiza organică*, prezentată de profesorul R. A. Chalmers (Anglia); *Dezvoltări în cromato-polarografie* prezentată de profesorul W. K. Emula (Polonia), și *Dezvoltări în spectroscopia de emisie și de fluorescență* ținută de profesorul T. S. West (Anglia). De asemenea, deosebit de interesante au fost cele două conferințe plene care s-au preocupat de domeniul relativ recent al electrozilor membrane: *Sensori ion-selectivi* de profesorul W. Simon (Elveția) și *Electrozi membrane-enzime* susținută de profesorul G.G. Guil-

bault (U.S.A.). Asistind la aceste conferințe, participanții au avut ocazia de a audia cițiva din oamenii de știință, chimiști analiști, de renume mondial.

Participanții români la conferință au prezentat următoarele lucrări: *Utilizarea sărurilor acidului 2-etil-hexil-fosforic ca faze staționare în cromatografia de gaze* de autorii V. Ilie, M. Oprea și G. E. Baiulescu (Universitatea București); *Relații de echilibru ale reacțiilor cu parteneri extrași* de I. Al. Crișan și L. Georgescu (Universitatea Cluj); *Determinarea unor acizi și baze organice prin titrare potențiometrică în prezența electrozilor-membrane* de C. Liteanu, E. Hopirtean și M. Mioșcu (Universitatea Cluj); *Studiul descompunerii termice a solidelor în apă fluidizată cu temperatură programată. Descompunerea termică a fosfatului acid de amoniu de P. Kröbl, F. Mărgineanu și C. Liteanu* (Universitatea Cluj și Institutul de Chimie Cluj al Min. Învăț.) și *Descompunerea termică a complexilor de tipul [Co(DH)₂Am₂]X în condiții izoterme* de J. Zsakó, Cs. Várhelyi și M. Agoșescu (Universitatea Cluj). Menționăm că în programul conferinței au mai fost înscrise și alte lucrări ale chimiștilor români, care însă n-au fost prezentate din cauza absenței participanților.

Atît lucrările conferinței cit și programul social, care a constat din intruniri, vizitarea Budapestei și o excursie, s-au desfășurat în condiții foarte bune, respectându-se cu strictețe programarea.

Participanții la conferință au putut vizita și cele două expoziții organizate în cadrul acesteia: una de cărți și o alta de aparatură de laborator produsă în Ungaria și în alte țări.

În încheiere, putem afirma că reușita acestei conferințe a fost asigurată atît prin problemele de mare actualitate expuse, prin larga participare a specialiștilor din diferite țări, cit și prin modul exemplar de organizare.

MARIA MIOȘCU

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