

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1972

C L U J

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

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

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

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

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — INHALT — CONTENTS — SOMMAIRE

I. ONICIU, Generatorul de ^{113m}In • Генератор ^{113m}In • The ^{113m}In -generator . . .	5
D. OPRESCU, CS. VÁRHELYI, I. GĂNEȘCU, Thiocyanato-chrom (III)-komplexe in der chemischen Analyse (VIII) Bestimmung des Thalliums mit Tetrathiocyanato-diaminchromiaten • Complecși tiocianato-cromici in analiza chimică (VIII) Dozarea taliului cu tetratiocianato-diamin-cromiați • Тиоцианато-хромовые комплексы в химическом анализе (VIII) Определение таллия с помощью тетраготицианато-диамин-хроматов	23
G. SCHMIDT, M. FENEȘAN, Über komplexe Kupfer (II)-Salze der Trimetaphosphimsäure (I) • Sărurile complexe de cupru (II) ale acidului trimetafosfomic (I) • Комплексные соли Cu(II) триметафосфимической кислоты (I)	29
A. POP, L. CORMOȘ, Determination of the Acidity of Solid Catalysts (I) Determination of the Acidity of Synthetic Systems of Aluminosilicates through Adsorbtion of Lewis Bases in Solution • Determinarea acidității catalizatorilor solizi (I) Determinarea acidității sistemelor sintetice de aluminosilicați prin adsorbția unor baze Lewis în soluție • Определение кислотности твердых катализаторов (I) Определение кислотности синтетических систем алюмосиликатов путем адсорбции некоторых оснований Lewis в растворе	37
GH. MORAR, CONST. GH. MACAROVICI, Mecanismul reacției de formare a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ • Механизм реакции образования $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ • Le mécanisme de la réaction de formation du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	45
CS. MUZSNAY, Temperature Variation of the Thermodynamic Functions of Water Ionization (I) General Considerations, the Heat Capacity • Variația funcțiilor termodinamice de bază ale ionizării apei în funcție de temperatură (I) Considerații generale, capacitatea calorică • Изменение основных термодинамических функций ионизации воды в зависимости от температуры (I) Общие соображения, теплоёмкость	49
V. FĂRCĂȘAN, S. FLOREA, Benzofuro-Benzothiazoles (III) 2-Furyl-Benzofuro-Benzothiazoles • Benzofuro-benzthiazoli (III) 2-Furil-benzofuro-benzthiazoli • Бензофуоро-бензтиазолы (III). 2-Фурил-бензофуоро-бензтиазолы	57
I. GOIA, M. IONESCU, Acridone (XLII) Spectre U. V. • Акридоны (XLII) УФ спектры • Acridones (XLII) Spectres U. V.	63
I. GOIA, M. IONESCU, Acridone (XLIII) Tioacridone, spectre U. V. • Акридоны (XLIII) Тиоакридоны, УФ спектры • Acridones (XLIII) Thioacridones, spectres U. V.	77

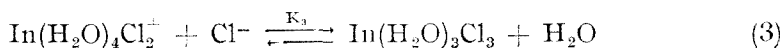
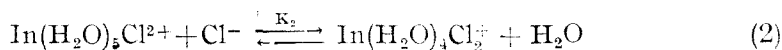
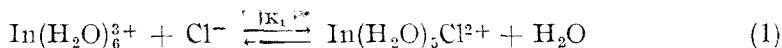
GENERATORUL DE ^{113m}In

L. ONICIU

1. Introducere. Deși lansat pe piață de numai câțiva ani, generatorul de indiu-113 m a cunoscut o largă răspândire în medicina nucleară. Soluția de indiu-113 m se obține prin „mulgerea” (eluarea), cu o soluție diluată de acid mineral, a unei coloane de schimbător de ioni ce conține adsorbit izotopul părinte ^{113}Sn . Cel dintâi generator de indiu-113 m a fost realizat de N e f e d o v și colaboratorii [1], care extrăgeau cu HCl izotopul ^{113}In eliberat după captura electronică a ^{113}Sn din combinațiile $^{113}\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ și $^{113}\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ aflate în soluție benzenică.

Prin amestecarea eluatului de indiu-113 m cu diverși compuși, se poate prepara o serie de agenți selectivi pentru scintigrafia ficatului, splinei, inimii, plămînilor, oaselor sau a măduvei osoase și a creierului.

Cu toate că eluarea coloanei de generator se face cu o soluție de HCl, forma chimică sub care se prezintă ionul $\text{In}(\text{III})$ nu este unică, din cauza echilibrelor în care se găsește angajat alături de ionul Cl^- :



Considerînd două perechi de constante de echilibru alese dintre valorile extreme menționate în literatură [2] pentru primele două reacții :

$$K_1 = 332 \text{ sau } 26$$

$$K_2 = 28 \text{ sau } 6,5,$$

presupunînd concentrația eluantului (HCl) egală cu 0,05 și neglijînd ionii complecși superiori termenului $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$, se calculează compozițiile de eluat înscrise în tabelul 1 [3].

Tabel 1

Compoziția eluatului de indiu, considerind două perechi de valori extreme ale constantelor de echilibru pentru reacțiile (1) și (2)³

K ₁ K ₂	Compoziția eluatului (%)		
	In (H ₂ O) ₃ ³⁺	In (H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	In (H ₂ O) ₄ Cl ₂
332 6,5	4,4	72,1	23,5
.. 28	2,4	40,6	57,1
28 6,5	36,8	47,9	15,5
.. 28	24,2	31,5	44,2

Folosind metoda schimbului ionic a lui Schuffler și Eiland [4], Penkose ș.c. [3] determină următoarele valori pentru constantele de echilibru ale reacțiilor (1), (2) și (3):

$$K_1 = 2,8 \cdot 10^2;$$

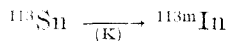
$$K_2 = 2,88;$$

$$K_3 = 3,7.$$

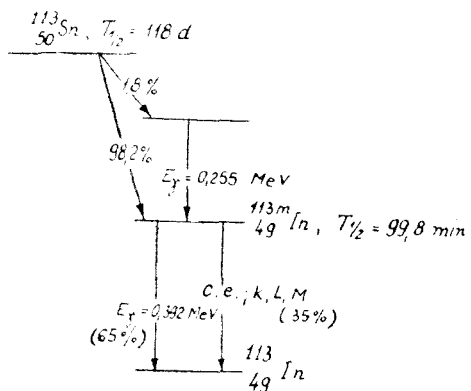
Compoziția eluatului calculată cu ajutorul acestor valori devine:

In(H ₂ O) ₆ ³⁺	5,85 %
In(H ₂ O) ₅ Cl ²⁺	80,0 %
In(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺	11,65 %
In(H ₂ O) ₃ Cl ₃	2,0 %

Perioada de înjumătățire a ^{113m}In este de $99,8 \pm 0,2$ min [5], iar a ¹¹³Sn, de 118 zile. Tipul de dezintegrare al celui dintâi este tranziția izomeră ^{113m}In \rightarrow ¹¹³In, avînd o energie a radiației γ de 0,392 MeV; generarea indiumului-113 m se face prin captura unui electron K de către ¹¹³Sn (fig. 1):



2. Prepararea generatorului de indiu-113 m. Izotopul părinte ¹¹³Sn se obține prin iradierea staniului-112 cu neutroni termici; de fapt toți

Fig. 1. Schema de dezintegrare a ¹¹³Sn.

cei 10 izotopi stabili ai staniului natural se pot iradia cu neutroni termici. Fluxurile de neutroni termici de care dispunem azi, secțiunea eficace a reacției $^{112}\text{Sn} + n \longrightarrow ^{113}\text{Sn}$, frecvența naturală a ^{112}Sn (1%) și timpul de înjumătățire a ^{113}Sn , ne obligă la îmbogățirea în izotopul 112 a probei naturale de staniu, pentru a câștiga în activitate masică de ^{113}Sn ; în mod special trebuie evitată formarea izotopilor ^{117m}Sn , ^{119m}Sn , ^{125m}Sn și ^{125}Sn . În aceste condiții selectivitatea eluantului (HCl) față de produșii de reacție proveniți din alți izotopi joacă un rol secundar și contaminarea eluatului se datorează, în principal, izotopului ^{113}Sn .

Izotopul părinte, ^{113}Sn , se găsește adsorbit pe o coloană de schimbător de ioni, care de cele mai multe ori este constituit din bioxid de zirconiu hidratat; s-au recomandat, de asemenea, silicagel [6, 7] schimbători de ioni în formă de sulfură [8] sau schimbători de ioni organici, cum sînt Chelex $\times 100$ (un aminodiacetat) sau Bio-Rex 63 (un fosfonat) [9]. Pentru mulgerea coloanei se folosesc soluții diluate (0,05–0,1N) de HCl, mai rar HNO_3 [10] sau HClO_4 [9]; eluarea coloanelor ce conțin schimbători de ioni organici cu soluții mai concentrate cauzează o creștere a contaminării eluatului cu ^{113}Sn [9] (fig. 2 și 3). Deși puritatea radiochimică a eluatului obținut de pe coloane cu schimbători de ioni organici nu diferă de cea a eluatului muls de pe coloane cu schimbători de ioni anorganici, utilizarea celor dintii este limitată de rezistența termică redusă și de instabilitatea lor la acțiunea radiațiilor ionizante.

Un sistem generator constă din trei părți principale: coloana de generator, rezervorul de eluent și colectorul de soluție mulsă (eluat), toate steguite, atunci cînd eluatul urmează să se introducă în corpul omenesc.

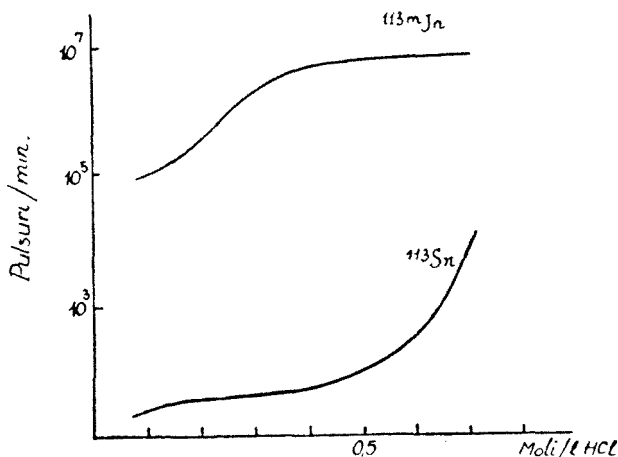


Fig. 2. Radioactivitățile ^{113m}In și ^{113}Sn în primii 3 ml, în cursul eluării unei coloane, umplute cu Chelex 100, cu soluții de HCl de diverse concentrații.

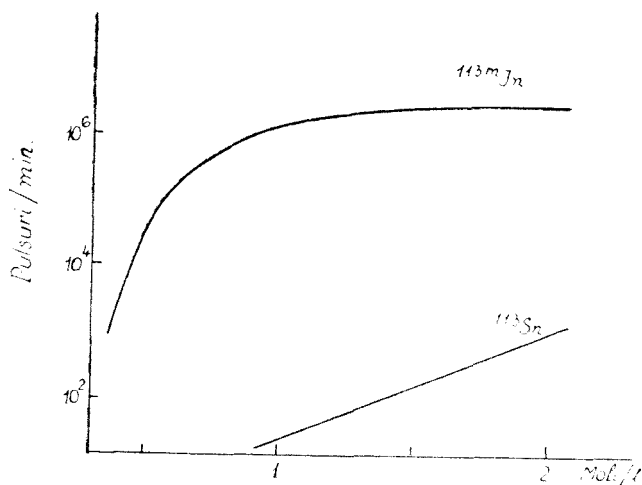


Fig. 3. Radioactivitățile ^{113m}In și ^{113}Sn în primul 3 ml.4 în cursul eluării unei coloane, umplute cu Bio-Rex 63, cu soluții de HCl de diverse concentrații⁵.

apă distilată, apoi cu HCl 2 N și se introduce în tubul de sticlă. Deasupra acestui strat se introduc alte 10 g de ZrO_2 , având cristalele mai mari (dimensiunea cuprinsă între 50 și 100 mesh), de asemenea spălate în prealabil cu apă și HCl 2 N. Întreaga coloană se mai spală cu cel puțin 150 ml HCl 0,2 N. Zona inferioară a tubului de sticlă, care conține particule mai fine, are rolul de-a mări timpul de contact dintre eluant și schimbătorul de ioni și de-a reține izotopul ^{113}Sn , care eventual nu a fost fixat în zona superioară a coloanei. Protecția personalului împotriva radiațiilor se face cu ajutorul unui cilindru de plumb, concentric cu tubul de sticlă, și având grosimea pereților de 1—2,5 cm; între tubul de sticlă și cilindru de plumb se găsește un manșon de masă plastică având grosimea de 1—2 mm.

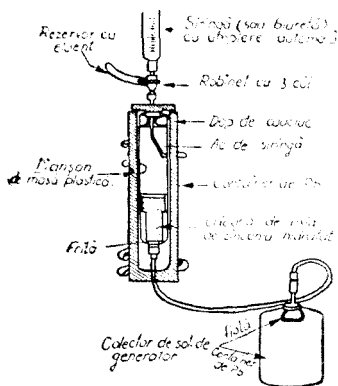


Fig. 4. Componentii unui generator.

Rezervorul de eluant este pus în legătură cu un dispozitiv de măsurare a volumului (siringă sau buclă cu umplere automată), prin intermediul unui robinet cu trei căi.

În sfârșit, colectorul de eluat (soluție mulsă) constă dintr-un flacon steril, închis cu un dop de cauciuc capsulat, așezat într-un container de plumb și racordat la baza coloanei de generator cu un tub de polietilenă.

Staniul îmbogățit în izotopul 112 se iradiază și apoi se dizolvă în HCl 3—6 N. Pentru o mai bună reținere pe coloana de ZrO_2 , staniul

Partea esențială, coloana de generator, este alcătuită dintr-un tub de sticlă având diametrul de 25 mm în partea inferioară și de 35 mm în partea superioară, lungimea de 85 mm și forma indicată în fig. 4; reținerea cristalelor de ZrO_2 se face cu ajutorul unui disc de sticlă fritată de porozitate mijlocie, lixat la baza tubului. Circa două grame de bioxid de zirconiu având mărimea particulelor cu prinsă între 100 și 200 mesh se spală cu-

trebuie să se găsească în starea de oxidare +4 (SnCl_4). De aceea, după dizolvare, prin soluție se barbotează clor gazos, pentru completa oxidare a staniului. Soluția clorhidrică de SnCl_4 se diluează cu apă distilată pînă la o normalitate a HCl de 0,3—0,5, pentru a se evita dizolvarea parțială a bioxidului de zirconiu, ce ar surveni în mediu puternic acid; neutralizarea cu NaOH nu este recomandabilă, deoarece ar conduce la formarea de hidroxid de staniu (IV) coloidal. Soluția de SnCl_4 diluată se încarcă pe coloană cu o viteză de curgere de 0,5 ml/min. După saturare, coloana este spălată cu 100 ml soluție 0,1 N de HNO_3 și este apoi aptă pentru utilizare. Întrucît stabilirea echilibrului radioactiv dintre ^{113}Sn și ^{113m}In reclamă circa 7 ore, se recomandă mulgerea coloanei cel mult de două ori pe zi.

3. Regenerarea activității indiului. Admițînd că după fiecare mulgere indiul rămas pe coloană este în cantitate neglijabilă și considerînd ca moment inițial timpul cînd activitatea indiului este nulă, se poate scrie:

$$I_2 = I_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}]$$

unde I_1 este radioactivitatea staniului 113, la timpul t ,

I_2 radioactivitatea indiului 113 m la același timp,

λ_1 și λ_2 constantele de dezintegrare radioactivă a ^{113}Sn și respectiv a ^{113m}In .

Introducînd perioadele de înjumătățire $T_1 = 118$ d și $T_2 = 99,8$ min ale ^{113}Sn și respectiv ^{113m}In și neglijînd pe $1/T_1$ față de $1/T_2$ și pe T_2 față de T_1 , se mai poate scrie:

$$I_2 = I_1(1 - e^{-t/T_2})$$

Această ecuație permite calcularea timpului necesar pentru regenerarea unei fracțiuni date din radioactivitatea totală posibilă a coloanei (fig. 5). În fig. 6 este redată o nomogramă care permite calculul radioactivității eluatului în funcție de timpul scurs de la mulgerea precedentă și de vechimea coloanei de generator.

4. Preparate pe bază de ^{113m}In . Introdus în organism prin injecție intravenoasă, fără purtător, indiul-113 m se răspîndește în sînge și în toate organele; distribuția lui în diversele organe cunoaște o oarecare preferință și depinde de pH-ul soluției administrate. În fig. 7 este redată variația cu pH-ul a distribuției $^{113m}\text{In(III)}$ introdus intravenos, fără purtător, în corpul unor șoareci; măsurătorile au fost efectuate după 10 min. de la injecție [11].

Pentru a accentua repartizarea preferențială în organul cercetat prin scintigrafie, indiul se asociază în general cu anumiți purtători. Ca purtători se folosesc ionii

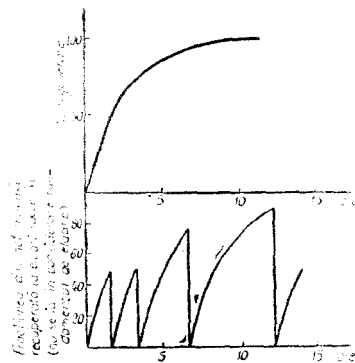


Fig. 5. Regenerarea indiului ^{113m}In .

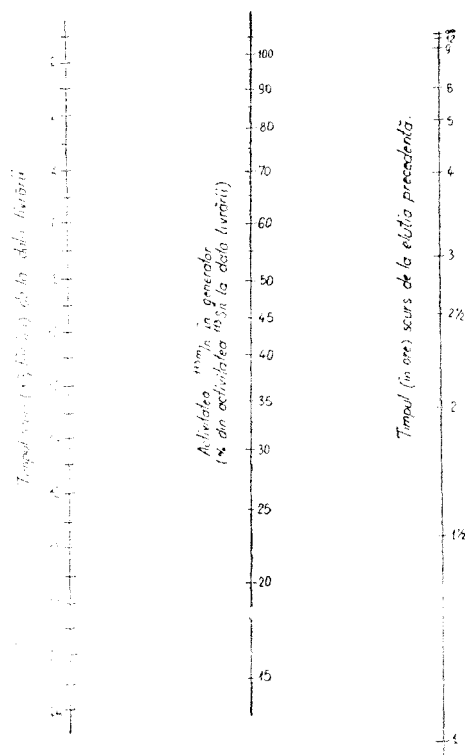


Fig. 6. Nomogramă pentru calculul radioactivității ^{113m}In în generator.

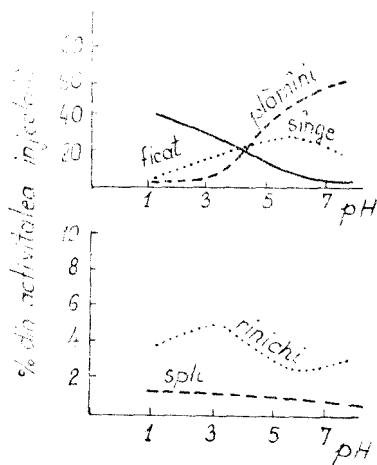


Fig. 7. Distribuția ^{113m}In în corpul unor șoareci după 10 min de la injectare intravenoasă¹¹.

chelași ai Fe(III), ai In(III) (aceștia din urmă mai puțin recomandabili din cauza toxicității ionului In^{3+}) și coloizi având concentrații și pH-uri bine definite; fără purtător, $^{113m}\text{In(III)}$ poate servi la scintigrafia creierului și a singelui. Tabelul 2 cuprinde formele sub care indiul ^{113m}In se administrează în corpul omenesc, modul lor de preparare și organele pentru a căror scintigrafie se utilizează ele.

În toate preparatele ^{113m}In este obținut prin mulgerea coloanei de generator cu o soluție diluată de HCl (0,05 N), mai rar cu o soluție diluată de HNO_3 . Fiind vorba de preparate care se injectează în corpul omenesc, după elaborarea lor se recomandă sterilizarea, fie prin filtrare pe filtru milipor (având diametrul porilor de $\sim 0,45 \mu$), fie prin menținere un anumit timp în autoclavă. Majoritatea metodelor de preparare enumerate sînt simple și rapide, evitîndu-se pe cît posibil o expunere prea îndelungată a personalului la radiația γ emisă de ^{113m}In . Pe lîngă un timp de preparare lung, unele metode [23 — 26] prezintă și dezavantajul unor variații imprevizibile de dimensiune a microparticulelor.

Tabel 2

Forme de utilizare a ^{113m}In în scintigrafie

Nr. crt.	Forma	Procedul de obținere	Destinația	Citat bibliogr.
1	2	3	4	5
1	$^{113m}\text{In(III)}$ fără purtător	Eluarea generatorului cu sol. 0,05 N de HCl	Creier și sînge	11
2	$^{113m}\text{In(III)}$ + + In(III) pur- tător	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu o sol. de In(III), adaos de ac. citric, corectarea pH-ului la 7-8 cu NaOH	Plămîni	12
3	$^{113m}\text{In(III)}$ + + InCl_3 purtător	Sol. de ^{113m}In se amestecă cu sol. de InCl_3 , se ajustează pH- ul la 6,5 cu NaOH, apoi adaos de gelatină, filtrare prin filtru milipor (0,45 μ)	Plămîni (inhalare) și ficat	13
4	$^{113m}\text{In(III)}$ microcoloidal	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu gelatină, ajustarea pH-ului la 6,5 cu NaOH, filtrare prin filtru milipor (0,45 μ)	Măduva coloanei vertebrale	13
5	$^{113m}\text{In(III)}$ microcoloidal	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu gelatină, încălzire 3 min pe baie de apă (50°), ajustarea pH-ului la 4 cu NaOH, filtrare prin filtru milipor	Inimă, sînge, placentă	13,14
6	$^{113m}\text{In(III)}$ microcoloidal	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu gelatină și tampon de fosfați (mono- și disodic)	Măduva osoasă	15
7	$^{113m}\text{In(III)}$ + + Sn(OH)_2 coloidal	Sol. de ^{113m}In , filtrată prin fil- tru milipor, apoi amestecată cu sol. de gelatină și SnCl_2 ; pH-ul se ajustează cu NaOH la 6-6,5	Ficat	16
8	$^{113m}\text{In(III)}$ + + DTPA	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu sarea pentasodică a DTPA, ajustarea pH-ului la 7,0 cu NaOH 1 N, agitare, apoi fil- trare prin filtru milipor sau sterilizare în autoclavă	Creier	17
9	$^{113m}\text{In(III)}$ + + DTPA	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu sol. de DTPA, sol. dil. de acid acetic (1:100 apă) și amestec tampon de fosfați (di- și tri- sodic)	Creier	18
10	$^{113m}\text{In(III)}$ In_2S_3 coloidal	Amestecarea col. de ^{113m}In cu sol. de gelatină și sol. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, încălzire pe baie de apă (100°) 3 min, ajustarea pH-ului la 6,5 cu NaOH și filtrare pe filtru milipor	Măduva osoasă și ficat	13

Tabel 2 (continuare)

1	2	3	4	5
11	$^{113m}\text{In(III)} + \text{Fe(OH)}_3$	Filtrarea sol. de ^{113m}In prin filtru milipor, amestecarea cu sol. de FeCl_3 , ajustarea pH-ului la 10,5 adaos de gelatină, ajustarea pH-ului la 7,5 cu HCl dil. și sterilizare în autoclavă	Plămîni (perfuzie)	13,19
12	$^{113m}\text{In(III)} + \text{FeEDTA}$	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu sol. de FeCl_3 , EDTA, ajustarea pH-ului la 6,5 cu NaOH , filtrare prin filtru milipor	Creier	13
13	$^{113m}\text{In(III)} + \text{FeDTPA}$	Amestecarea sol. de ^{113m}In cu sol. clorhidrică de FeCl_3 , agitare, adaos de DTPA, NaCl , ajustarea pH-ului la 4,5–5,5 cu NaOH 0,5 N și filtrare pe filtru milipor sau sterilizare în autoclavă	Rinichi	20
14	$^{113m}\text{In(III)}$ și FeCl_3	Administrarea succesivă, intravenoasă, la interval de 0,5 ore a sol. clorhidrice de FeCl_3 și apoi a sol. de ^{113m}In , amestecată cu sol. de gelatină și NaCl , agitare pe baie de apă (50°), ajustarea pH-ului la 4 cu NaOH 1 N, filtrare pe filtru milipor	Rinichi	21
15	$^{113m}\text{In(III)} + \text{SAU}^*$, macroagregat	Sol. de ^{113m}In , amestecată cu tampon acetic și sol. de sulfat de zirconiu și apoi cu sol. de SAU; menținere 5 min în autoclavă, după care se administrează (canulă hipodermă)	Plămîni	22

* Serum albumina umană.

5. Avantajele și dezavantajele utilizării generatorului de ^{113m}In . Avantajele utilizării generatorului de indiu 113 m sînt legate atît de izotopul părinte, ^{113}Sn , cît și de produsul de filiație, ^{113m}In . În ceea ce privește pe cel dintîi, timpul de înjumătățire relativ mare (118 d) permite mulgerea coloanei un timp mult mai îndelungat decît la generatorul de ^{99m}Tc și scade astfel mult prețul de cost al generatorului. Nu se pun probleme de transport deosebite și este posibil un temeinic control al calității, atît din partea producătorului cît și din partea beneficiarului.

Referitor la izotopul generat, trebuie menționată doza de radiație, mică, simplificarea problemelor legate de decontaminarea laboratorului, o bună rezoluție cu camere γ și compatibilitatea cu multe echipamente de detecție existente, utilizate pentru ^{131}I . Indiul formează chelați foarte stabili cu EDTA, DTPA, acidul citric ș.a., este ușor de încorporat în par-

ticule și nu se acumulează în glanda tiroidă sau plexul choroid; logaritmul constantei de formare a complexului In-EDTA este 24,95, [27] iar a complexului cu DTPA de 25,9. [17] Indiul se leagă instantaneu cu transferina plasmei, iar eluarea cu soluție acidă micșorează riscul contaminării bacteriene. Față de $^{99m}\text{Tc(VII)}$, el prezintă avantajul unei eliminări mai rapide din sânge și o concentrare relativ mai mare în tumori. Constituie un agent de vizualizare mai bun decât $^{197}\text{Hg-clormerodrinul}$ în scintigrafia rinichilor.

Dezavantajele legate de izotopul părinte constau în dificila corectare a unei eventuale contaminări radioactive în laborator și încorporarea unei doze considerabile de către pacient în cazul când se injectează neintenționat, ca impuritate. În privința dezavantajelor referitoare la ^{113m}In , trebuie amintite: imposibilitatea observării îndelungate a pacienților, ceea ce obligă uneori la repetarea eluării coloanei în aceeași zi; folosirea unor ecrane relativ groase pentru protecția personalului; administrarea preparatelor acide poate provoca reacții indesezirabile în organismul pacientului.

6. Toxicitatea indiului. Deși indiul metalic este biologic inert, indiul sub formă ionică este unul din cele mai toxice elemente [28—30]. Comparați cu alți 42 de ioni metalici, ionii In^{3+} , Hg^{2+} și UO^{2+} ar fi cei mai toxici [31]. La 30 de zile de la injectarea intraperitoneală a ionului In^{3+} la șoareci, doza semiletală s-a găsit a fi 0,022 miliatom-gramme/kg corp [31]. În alte studii, efectuate pe șobolani [32], doza semiletală, după 4 zile de la administrarea intravenoasă, s-a găsit 0,11 miliatom-gramme/kg corp. Doza letală observată de Stern ș.c. [19], după injectare intravenoasă, variază între 3 mg/kg corp la iepuri și 16 mg/kg corp la șoareci.

Sărurile de indiu administrate oral sînt mai ușor tolerate, deoarece de-a lungul tractului gastrointestinal ele se absorb în proporție de mai puțin de 2%.

În mod curent, în scintigrafie, indiul se administrează în cantități de ordinul mCi; avînd în vedere că 1 mCi nu reprezintă decît cca 10^{-10} g de In^{3+} [33], el nu ridică probleme de toxicitate. Metodele 2 și 3, menționate în tabelul 2, recomandă utilizarea indiului neradioactiv ca purtător, e drept, în concentrații foarte mici (30—40 ng/ml). Totuși, considerăm că utilizarea indiului ca purtător poate fi evitată, avînd în vedere existența unor ioni cu proprietăți similare (Fe^{3+}) și a căror introducere în organism nu comportă nici un risc.

7. Controlul calității generatorului de ^{113m}In . Între 70 și 80% din radioactivitatea ^{113m}In se poate elua de pe coloana de generator, în cîteva minute, cu ~ 10 ml soluție diluată (0,05—0,1 N) de HCl sau HNO_3 . Întrucît echilibrul radioactiv dintre izotopul părinte și izotopul de filiație este atins în cca 7 ore, coloana poate fi mulsă, dacă necesitățile o cer, de două ori pe zi. Fig. 8 arată randamentul de eluare în funcție de timp, pentru o coloană de generator de indiu-113 m (umplută cu ZrO_2) [33].

La utilizarea biologică a soluției de $^{113m}\text{In(III)}$ se impune verificarea purității radionuclidice și chimice, precum și efectuarea unor testări de sterilitate și apirogenitate. În principiu, analizele de puritate radionucli-

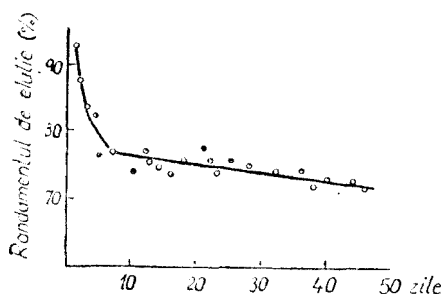


Fig. 8. Randamentul de eluare al ^{113m}In în eluări succesive³³.

mai apropiată de 100%. Decelarea și măsurarea radioactivității datorate izotopului părinte și altor radionuclizi eluați de pe coloană este de mare importanță pentru doza radiației încorporate de pacient, în special atunci când izotopul părinte sau celelalte impurități sînt constituite din nuclizi de viață lungă, β -emițători. Aceste impurități se decelează prin metode fizice sau chimice.

Metodele fizice se bazează pe trasarea spectrului γ cu ajutorul unui analizor multicanal. Trasarea spectrului γ este deosebit de utilă în cazul generatorului de indiu-113 m, unde perioada de înjumătățire a izotopului părinte este mult diferită de cea a izotopului de filiație; izotopul de viață scurtă (^{113m}In) este lăsat să se dezintegreze practic total, după care se decelează izotopul părinte și ceilalți izotopi de viață lungă, ce constituie impurități. În general se procedează în felul următor: eluatului proaspăt muls și diluat i se determină radioactivitatea, folosind un contor γ . Aceeași probă este remăsurată după un interval de timp cuprins între 24 și 48 ore, în care tot indiu-113 m muls de pe coloană s-a dezintegrat; se obține astfel radioactivitatea datorată impurităților. Raportarea acesteia la radioactivitatea totală inițială, ținînd cont de diluție, conduce la valoarea contaminării cauzate de toți izotopii γ -emițători. Maximul datorat ^{113}Sn , situat la 255 keV, este prea apropiat de maximul caracteristic al ^{113m}In (situat la 393 keV) pentru a efectua cu bune rezultate o analiză γ -spectrometrică în eluatul proaspăt. Fig. 9 și 10 reproduc spectrele γ obținute cu același eluat, după o oră și respectiv 6 zile de la mulgerea coloanei [34]; evidențierea impurităților este netă pe spectrograma din fig. 10; indiu-113 m prezent pe aceasta din urmă provine din impuritatea de ^{113}Sn , cu care se găsește în echilibru.

Prezența staniului în eluat se poate decela pe cale chimică, folosind reacții colorimetrice; hematoxilina pune în evidență cantități de ordinul a 0,1 μg [35].

Separarea staniului de indiu este posibilă și pe cale cromatografică, în strat subțire [36] sau pe hîrtie [37].

dică și chimică se pot efectua înainte de injecție. Înșă nivelul radioactivității și viteza de dezintegrare a ^{113m}In împiedică testările de sterilitate și apirogenitate înainte de injecție, ele făcîndu-se după administrare. De aceea se cer respectate condiții sterile de lucru. Aici vom menționa doar metodele de analiză a purității radionuclidice și chimice.

Puritatea radionuclidică se definește prin fracțiunea din radioactivitatea totală datorată radionuclidului dat; evident, ea trebuie să fie cît

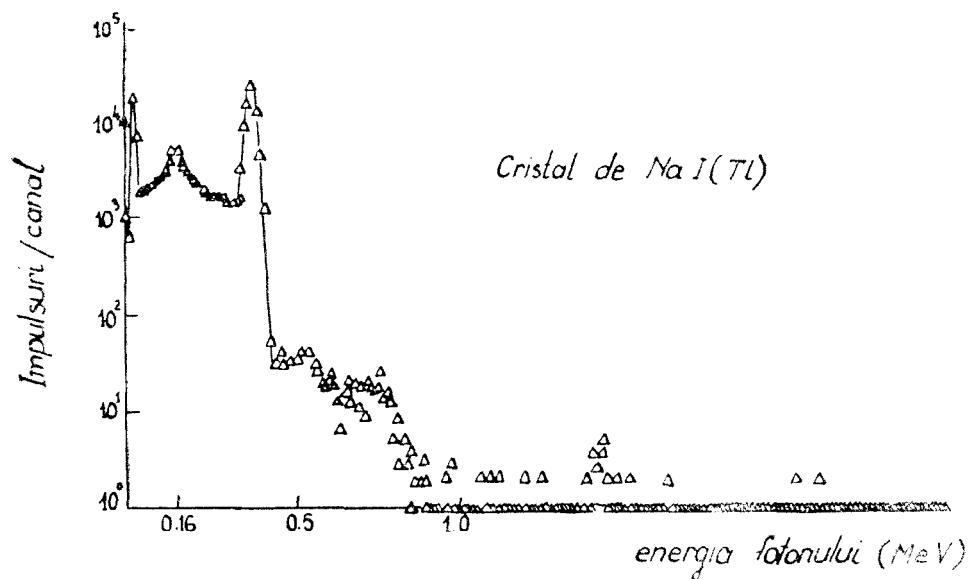


Fig. 9. Spectrul γ al unui generator de ^{113m}In , după o oră de la eluare³⁴.

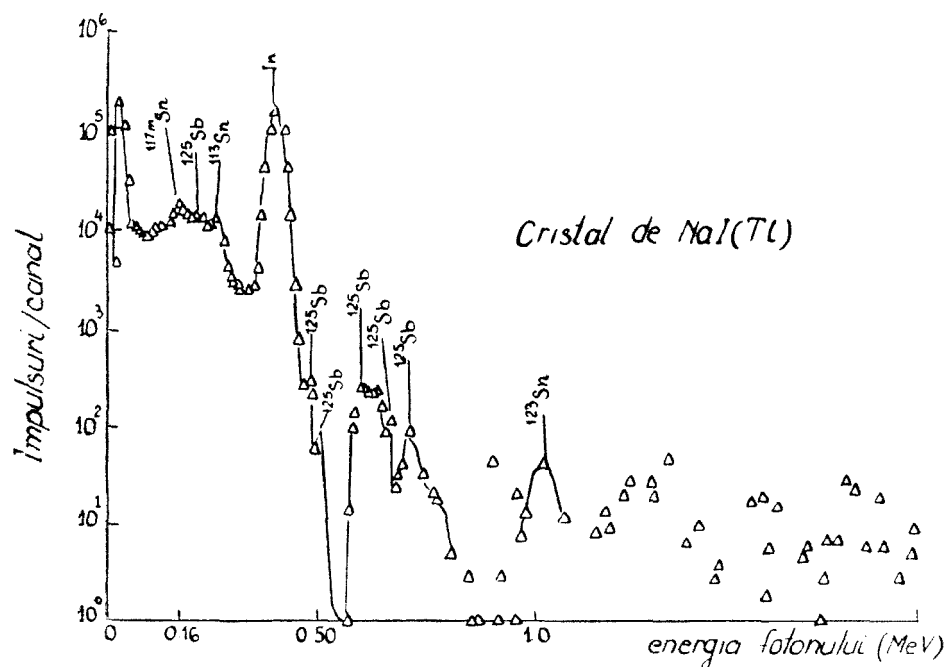


Fig. 10. Spectrul γ al aceluiași eluat de generator de ^{113m}In ca în fig. 9, după 6 zile de la eluare³.

Radioactivitatea impurităților radionuclidice observate în doi generatori de ^{113m}In

Izotopul	Maximul (MeV) utilizat în analiza γ spectrometrică	Radioactivitatea relativă în momentul eluării*	
		Coloana SiO_2	Coloana ZrO_2
^{113m}In	0,393	100	100
$^{113}\text{Sn} + ^{113m}\text{In}$	0,393	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
^{117m}Sn	0,158	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
^{119m}Sn (calculat)	—	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,34 \cdot 10^{-5}$
^{123}Sn	1,08	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,44 \cdot 10^{-4}$
^{125}Sb	0,599	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$

* Radioactivitatea impurităților s-a raportat la radioactivitatea ^{113m}In , normalizată la 100.

În tabelul 3 sînt date rezultatele unor analize de puritate radionuclidică, efectuate pe două tipuri de generatori: unul conținînd ZrO_2 , iar celălalt silicagel [34]. Contaminarea cu ^{113}Sn , considerabilă în eluatul mulș de pe coloana cu silicagel (șirul 2, coloana 2 din tabel), se datorează faptului că generatorul nu fusese eluat timp de cîteva săptămîni. Determinări continue ulterioare, făcute de-a lungul a 4 luni, nu au arătat nici o diferență esențială între contaminările cu ^{113}Sn pe cele două coloane; valorile medii ale radioactivităților datorate dezintegrării izotopului ^{113}Sn erau:

$(2,7 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}\%$, în 14 eluări pe coloana cu SiO_2 și

$(2,9 \pm 1,9) \cdot 10^{-2}\%$, în 10 eluări pe coloana cu ZrO_2 .

Impuritatea datorată staniului 119 m (șirul 4 al tab. 3) merită o mențiune specială. Deoarece frecvența conversiei interne la acest radionuclid este de aproape 100%, analiza prin spectrometrie γ este exclusă în amestecul complex de radiații prezent în eluat și s-a recurs la calcul. Calculul s-a făcut folosind ca termen de referință izotopul ^{113}Sn și introducînd secțiunea de captură relativă de 0,01 față de 1,3 barni și frecvența izotopică relativă de 4% față de 80% a ^{118}Sn în comparație cu ^{112}Sn (proba îmbogățită), pentru un timp de iradiere cu neutroni presupus egal cu 3 luni.

Determinări în fracțiuni de 2 ml eluat au arătat că volumul optim de soluție HCl 0,05 N (pH cuprins între 1,4 și 1,8) folosit pentru o eluare, este cuprins între 8 și 10 ml [34]. La utilizarea unui volum mai mare de eluent proporția de radioactivitate datorată staniului 113 crește exponențial, deoarece mai mult de 80% din radioactivitatea inițială 113 m este conținută în primii 8–10 ml, în timp ce ^{113}Sn rămîne la concentrație și deci radioactivitate constantă.

S-a observat o variație a contaminării și cu numărul de eluări [5]; primele eluări prezintă contaminări de ordinul a 10^{-3} – $10^{-4}\%$ (coloană de ZrO_2), dar ea coboară la ordinul $10^{-5}\%$ între a 18-a și a 127-a mulgere, efectuate de-a lungul unui an. Minimul înregistrat este de $2 \cdot 10^{-6}\%$, dacă

intervalul de timp ce separă două eluări este de câteva zeci de ore și crește sensibil dacă intervalul este mai mare [5]. Contaminări de ordinul a $10^{-5}\%$ în ^{113}Sn au fost observate și de S u b r a m a n i a n, M c A f e e [33], la mulgerea zilnică a generatorului fixat pe bioxid de zirconiu, cu soluție 0,1 N de HCl sau HNO_3 .

Puritatea chimică. Eluatul poate fi impurificat cu elemente neradioactive, provenite din substanțele folosite ca purtători sau din substanțele folosite pentru fixarea ^{113}Sn . Trebuie să se menționeze faptul că solubilitatea bioxidului de zirconiu este foarte scăzută la pH apropiat de 1 și că ea crește dacă pH-ul se abate de la această valoare. Analiza chimică a soluției de $^{113m}\text{In}(\text{III})$ se poate efectua spectroscopic, polarografic și colorimetric. Mai pretențioasă, dar mai precisă, și mai sensibilă, spectroscopia are avantajul de-a decela concentrații foarte mici de elemente. Tabelul 4 reproduce rezultatele obținute la analiza spectroscopică a câtorva soluții mulse de pe coloane de generator umplute cu ZrO_2 și SiO_2 [34].

Tabel 4

Concentrația ($\mu\text{g}/\text{ml}$) a unor impurități decelate spectroscopic în generatul de $^{113m}\text{In}^{31}$

Coloana cu Proba	ZrO_2			SiO_2	
	1	2	3	1	2
Al	0,2	0,04	—*	—	—
Ca	3,3	1,0	0,2	1,2	0,4
Cd	—	0,05	—	0,15	—
Cu	0,1	0,5	0,05	0,1	0,6
Mg	0,1	0,05	0,1	0,5	0,1
Ni	—	0,01	—	—	—
Si	0,05	0,1	0,02	0,8	1,5
Zn	0,05	0,05	0,01	0,04	0,05
Zr	2,5	0,8	0,6	—	—

* Nedecelat.

Literatura nu consemnează efecte toxice pentru elementele decelate la nivelul de concentrație arătat în tabelul 4. Cel mai întîmplător ca frecvență, cadmiul, apare în concentrații foarte mici pentru a prezenta vreun pericol. La fel, zirconiu, a cărui doză letală la injecție intravenoasă în iepuri este de 150 mg/kg corp, apare în eluat la concentrații considerate inofensive; celelalte elemente posedă toxicitate mai mică și nu prezintă nici un pericol.

Impurități cum sînt Fe, Al, Ga și Ti se pot separa de indiu și deci pune în evidență folosind cromatografia în strat subțire [38, 39].

3. Calculul dozei. Pentru calculul dozei încorporate în organism atunci cînd soluția de ^{113m}In este contaminată cu diverși radionuclizi, trebuie să se facă unele presupuneri simplificatoare. Una din acestea, impusă de lipsa datelor referitoare la proprietățile biochimice ale radionuclizilor de staniu și stibiu, constă în a nu face distincție între localizarea indiumului și

a celorlalți doi radionuclizi. Mai presupunând și o distribuție uniformă a unității de radioactivitate a fiecărui radionuclid în corp, ficat și oase, doza integrală (rem) se poate calcula cu ajutorul ecuației:

$$DE(\text{rem}) = 73,8 \frac{\Lambda}{m} T \text{EF}(\text{RBE})n$$

unde Λ este radioactivitatea (mCi), m masa organului (kg), T perioada de înjumătățire efectivă (zile), iar $\text{EF}(\text{RBE})n$ energia efectivă (MeV) calculată după metoda elaborată de Comisia Internațională pentru Protecția Radiologică (CIPR) [40]. Perioada de înjumătățire biologică T_b , care a servit la exprimarea lui ($T = \frac{T_b \cdot T_r}{T_b - T_r}$, unde T_r este perioada de înjumătățire radioactivă), s-a luat din tabelele CIPR [40] pentru organul și izotopul în chestiune. Tabelul 5 [34] conține rezultatele acestor calcule pentru unitatea de radioactivitate a ^{113}In și a celorlalte elemente menționate în tab. 3.

Tabel 5

Doza echivalentă relativă calculată pentru unitatea de radioactivitate a impurităților dintr-un generator de $^{113\text{m}}\text{In}$

Izotopul	Corpul omenesc	Ficat	Oase
^{113}In	1	1	1
^{113}Sn și ^{113}In	410	680	790
^{117}Sn	150	240	240
^{119}Sn	150	400	720
^{123}Sn	680	1600	3000
^{125}Sb	700	570	710

Se observă că dozele diverselor impurități radionuclidice se situează între limite ce depășesc de 150–3 000 ori doza datorată indiului $^{113\text{m}}$, din cauza perioadelor de înjumătățire efective mai mari ale izotopilor contaminanți. Doza considerabilă încorporată în oase în cazul special al ^{123}Sn se datorează particulelor β de mare energie emise de acest izotop; factorul de vătămare relativ al lor este $n = 5$. Tabelul scoate în evidență importanța minimizării impurităților de viață lungă atunci când se utilizează izotopi de viață scurtă. De exemplu, dacă în soluția de $^{113\text{m}}\text{In}(\text{III})$ având radioactivitatea de 1 mCi se găsește ca impuritate numai 1 μCi de ^{113}Sn , ceea ce reprezintă 1 %, pacientul va fi expus unei iradierii ce întrece cu 40–80 % nivelul iradierii cu $^{113\text{m}}\text{In}$.

Tabelul 6 [34] conține dozele relative încorporate la administrarea unei soluții de indiu- $^{113\text{m}}$, care conține impurități decelate la analiza unui generator fixat pe bioxid de zirconiu (v. tabelul 3). Calculele s-au efectuat considerînd ca valoare de referință pentru timp, momentul mulgerii coloanei. Dacă intervalul de timp care separă mulgera de momentul

Tabel 6

Dozele echivalente relative ale impurităților dintr-un generator de ^{113m}In

Izotopul	Radioactivitatea relativă	Doza		
		În corp	În ficat	În oase
^{113m}In	100	100	100	100
$^{113m}\text{In} \div ^{113}\text{Sn}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	11,48	19,04	22,12
^{117m}Sn	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,089	0,142	0,132
^{113m}Sn (calculat)	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,0007	0,002	0,0036
^{123}Sn	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,034	0,08	0,150
^{125}Sb	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,184	0,148	0,184
Total pentru impurități		11,79	19,41	22,60

administrării crește, se vor constata creșteri ale valorilor relative datorate izotopilor contaminați; pentru fiecare 100 de minute, contaminarea radio-nucleică se dublează, iar doza de radiație încorporată de pacient se dublează și ea.

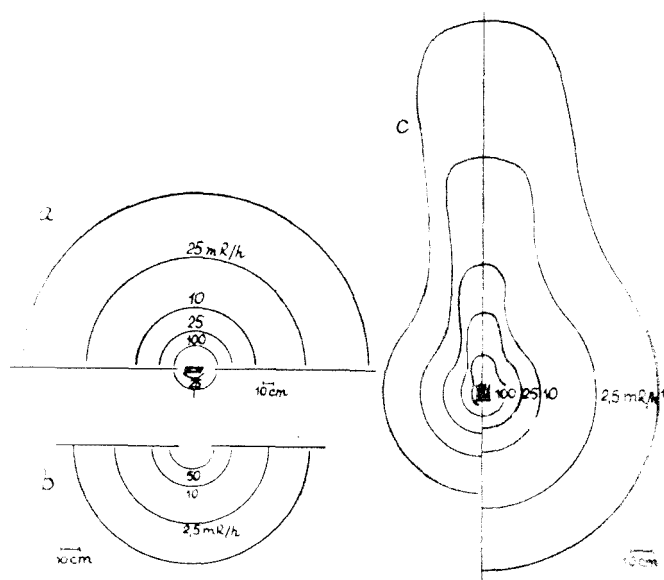


Fig. 11. Curbe de izodoză: a) la o coloană de generator de ^{113m}In , de 25 mCi, necerată (curbele superioare) și cerată cu un strat de Pb având grosimea de 18 mm (curbele inferioare); b) la o seringă necerată, ce conține eluat de ^{113m}In , având radioactivitatea de 2,5 mCi; c) la un eluat de ^{113m}In , de 20 mCi, cerat cu un strat de Pb de 10 mm (curbele din stînga) și alul de 0,5 mm (curbele din dreapta)¹¹.

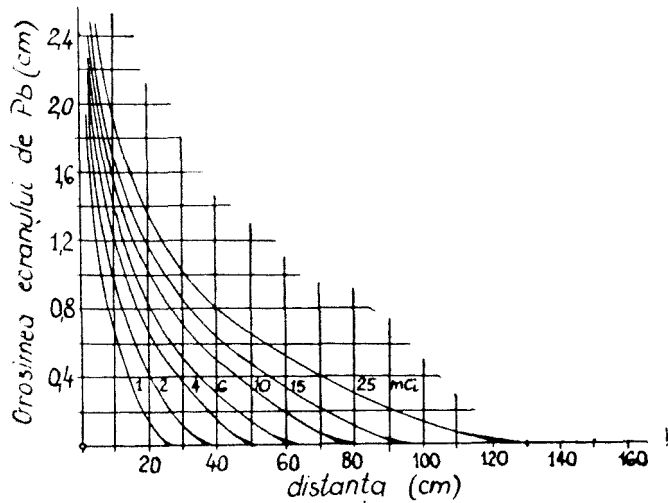


Fig. 12. Grosimile unor ecrane de Pb necesare pentru a reduce doza la 2,5 mR/h, pentru o distanță dată de la coloana de generator de ^{113m}In .

În fig. 11 este ilustrat rolul ecranării în cursul manipulării generatorului sau eluatului de ^{113}In , iar în fig. 12 sînt redată grosimile unor ecrane de plumb capabile să reducă doza, pentru o distanță dată, la valoarea de 2,5 mR/h, considerată nepericuloasă [41].

(Intrat în redacție la 5 iunie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. V. D. Nefedov, G. P. Lepnev, E. N. Sinitova și M. A. Toropova, *Zhur fiz. khim.*, **31**, 353 (1957).
2. L. G. Sillen și A. E. Martell, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964, tab. 59.
3. P. Penkoske, E. J. Potchen, M. J. Welch și T. J. Welch, *J. Nuclear Med.*, **10**, 646 (1969).
4. J. A. Schufle și H. M. Eiland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 960 (1960).
5. R. J. Rousselin și C. L. Gauthier, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **21**, 599 (1970).
6. H. H. Kramer și H. Arino, USP 3 450 597; *Chem. Abstr.*, **71**, 44732 k (1969).
7. Union Carbide, FrP 1 559 889, 1969. *Chem. Abstr.*, **72**, 17573 y (1970).
8. T. Kawashima și H. Kawamura, *Radioisotopes (Tokyo)*, **17**, 569 (1968).
9. R. Denni și J. P. Adloff, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **30**, 1112 (1968).
10. G. Subramanian și J. G. McAfee, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **18**, 215 (1967).
11. H. S. Stern, D. A. Goodwin, V. Scheffel, H. N. Wagner jr. și H. N. Kramer, *Nucleonics*, **25**, 62 (1967).

12. D. A. Goodwin, H. S. Stern, H. N. Wagner jr. și H. N. Kramer, *Nucleonics*, **24**, 65 (1966).
13. H. Kin-Ichi și M. Tsumotu, *Radioisotopes (Tokyo)*, **16**, 377 (1967).
14. Z. Lewitus, E. Lubin, J. Rechnic, J. Laor și E. Eckerling, *Proc. Symp. Med. Radioisotope Scintigraphy*, vol. II, IAEA, Vienna, 1968, p. 657.
15. L. Colombetti, R. C. Barrall și R. Finston, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **21**, 643 (1970).
16. R. Maass, J. Alvarez și C. Arriago, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **18**, 653 (1967).
17. R. E. O'Mara, C. Subramanian, J. McAfee și C. L. Burger, *J. Nuclear Med.*, **10**, 18 (1969).
18. T. Hill, M. J. Welch, M. Adatepe și E. J. Potchen, *J. Nuclear Med.*, **11**, 28 (1970).
19. H. S. Stern, D. A. Goodwin, H. N. Wagner jr. și N. H. Kramer, *Nucleonics*, **24**, 57 (1966).
20. R. C. Reba, F. Hosan și H. N. Wagner, *Radiology*, **90**, 147 (1968).
21. F. S. Mishkin, I. C. Reese, G. T. Chna și J. E. Hudlestun, *Radiology*, **91**, 161 (1968).
22. C. Chapman, M. D. Lonsdale și C. J. Hayter, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **21**, 679 (1970).
23. T. De Paoli, A. Hager, J. O. Nicolini și R. Radicella, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **17**, 551 (1969).
24. V. A. Ciscato, J. O. Nicolini și M. C. Palcos, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **20**, 115 (1969).
25. M. D. Cragin, M. M. Weber, W. K. Vietery și D. Pintauro, *J. Nuclear Med.*, **10**, 621 (1969).
26. E. L. Suprenant, M. M. Weber și L. R. Brennet, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **20**, 77 (1969).
27. L. G. Sillén și A. E. Martell, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964, p. 836.
28. W. L. Downs, K. J. Scott, L. T. Steadman și E. A. Maynard, *The toxicity of indium*, University of Rochester, Atomic Energy Project, Report UR-558, 1959.
29. G. C. Harold, S. F. Mlek, N. Whilman și C. P. McCord, *J. Indian Hygiene and Toxicol.*, **25**, 233 (1943).
30. F. M. Turner, *AERE, Med/M 18*, Harwell, 1957.
31. P. Bienvenu, D. Nofre și A. Cier, *Compt. rend.*, **256**, 1043 (1963).
32. E. Auvergne, F. Caujolle, J. Oustrin și C. Voisin, *Ann. Biol. Clin.*, **24**, 739 (1966).
33. G. Subramanian și J. G. McAfee, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **18**, 215 (1967).
34. L. G. Colombetti, R. C. Barrall și R. A. Finston, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **20**, 717 (1969).
35. L. G. Colombetti, D. A. Goodwin și R. L. Hinkley, *Amer. J. Roentgenol.* **106**, 745 (1969).
36. H. Seiler și M. Seiler, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 601 (1972).
37. L. Oniciu și A. Veglia, *The purity determination of ^{113m}In -generator (in curs de apariție)*.
38. Z. Šoljic și V. Marjanović, *Z. analyt. Chem.*, **242**, 245 (1968).
39. Z. Šoljic, S. Turina și V. Marjanović, *Mikrochim. Acta (Wien)*, **1969**, 894.
40. *International Commission on Radiological Protection, Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation*, Pergamon Press, New York-London-Paris-Los Angeles, 1959, cap. 4.
41. E. A. Hühn și C. W. Fassbender, *Ärtz. Lab.*, **16**, 275 (1970).

ГЕНЕРАТОР ^{113m}In

(Резюме)

Работа представляет собой краткое изложение данных, имеющихся в специальной литературе относительно генератора ^{113m}In . Рассматриваются вопросы, касающиеся различных химических соединений In(III) , находящихся в растворах, элюированных из генератора с помощью HCl , а также приготовление колонны генератора ^{113m}In . Приводятся различные методы приготовления, которые исходят из раствора $^{113m}\text{In(III)}$ и применяются в сцинтиллографии. Рассматриваются токсичность иона In(III) , метод проверки химической и радионуклидовой чистоты раствора ^{113m}In , аспекты, касающиеся дозы и вопросов охраны.

THE ^{113m}IN -GENERATOR

(Summary)

The article is a short literature survey of the ^{113m}In -generator. There is some information concerning the various chemical compounds of In(III) which may be found in the solution eluted from the generator with a HCl solution, and the preparation of the ^{113m}In -generator column. Various preparations, which start from $^{113m}\text{In(III)}$ solution, and used in scintigraphy, are listed. The toxicity of In(III) ion, the chemical and radionuclidic purity control methods of the ^{113m}In solution and some aspects of the dose and protection problems are discussed.

THIOCYANATO-CHROM(III)-KOMPLEXE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE (VIII).

Bestimmung des Thalliums mit Tetrathiocyanato-diamin-chromiaten

DIDINA OPRESCU, CSABA VÁRIHELYI und ION GĂNESCU

Von den gewichtsanalytischen Thallium-Bestimmungsmethoden mit anorganischen Fällungsmitteln hat die Bestimmung als Chromat: Tl_2CrO_4 den Anspruch, die genaueste und beste zu sein, da das Tl_2CrO_4 unter geeigneten Bedingungen genügend schwer löslich ist und erlaubt vor allen auch die Bestimmung in Gegenwart zahlreicher anderer Metalle [1]. Sehr häufig ist auch die Abscheidung und Bestimmung als TlI benutzt werden, sie steht aber wohl der Genauigkeit der Chromatmethode nach, da das Jodid leichter löslich ist [2].

Thallium (I) wurde auch mit $H_2[PtCl_6]$ [3], K_2CS_3 [4], bzw. mit $K_3[Cr(NCS)_6]$ gravimetrisch und chromatographisch [5, 6] bestimmt.

Von den zahlreichen organischen Komplexbildnern wurden das Thionalid [7], Mercaptobenzthiazol [8], Thioharnstoff [9], Tetra-phenylarsoniumchlorid [10], Tetraphenylborat [11] und Hexanitro-diphenylamin [12] zur Bestimmung des einwertigen Thalliums verwendet.

In dreiwertiger Form kann man das Thallium als Tl_2O_3 [13], mit 8-Oxy-chinolein ($Tl(C_9H_6ON)_3 \cdot 3H_2O$) [14], mit 4-Hydroxy-3-Nitrobenzoesäure [15], mit Flavonol-2-sulfonsäure [16], mit Benzylsäure [17], mit 3-Hydroxy-1, 3-diphenyl-triazin [18] mit 4-(2-Pyridylazo-rezorcinol [19], bzw. in Form von Hexachlorothallaten: $[Co(NH_3)_6]$ $[TlCl_6]$ und $[Cr(NH_3)_6]$ $[TlCl_6]$ bestimmen. [20, 21].

B a g b a n l y und Mitarbeiter [22] haben das Thallium mit Hilfe von Ammonium-reineckeat als $Tl[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ bestimmt. Diese, sehr empfindliche Methode gibt genaue Ergebnisse auch in Anwesenheit von Alkali-, Erdalkali-, Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} und Al^{3+} -Ionen.

Einige Schwermetalle, wie Ag, Hg(I), Hg(II), Au(I), Cu(I), Bi(III), Pb(II) und Pd(II) stören wegen Bildung von schwerlöslichen Niederschläge mit dem Reinecke-Salz.

Wir haben beobachtet, dass das Tl^+ -Ion auch mit den Reinecke-salz-analoga (Amin. $H[Cr(NCS)_4(Amin)_2]$, „Amin“ = Anilin, o-, m- und p-To-

um. Der blassrote Niederschlag setzt sich in einigen Minuten ab. Nach dem Abfiltrieren auf einem Goochtiegel G_4 wird zuerst mit einer Äthanol-Wasser-Mischung (1:3) ausgewaschen und dann bei 110° eine Stunde lang getrocknet.

Kolorimetrische Bestimmung des Thalliums als $Tl[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$. 5–100 mg Tl in 50–60 ml, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung werden mit überschüssiger Reagenzlösung behandelt (bis zur bleibender Rotfärbung der Lösung), die ausgeschiedene kristalline Masse abgesaugt, ausgewaschen und dann in Dimethylformamid gelöst, in einer Messkolbe von 25–50 ml mit dem Lösungsmittel aufgefüllt. Die Extinction der Lösung wird mit einem Pulfrich Photokolorimeter unter Verwendung von einem grünen Filter gemessen. Die Eichkurve wird mit reinem $Tl[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$ in DMF aufgenommen.

Für die Bestimmung der Genauigkeit der obenerwähnten gravimetrischen Methoden wurden je 10 Analysen mit 24,0 mg Tl^+ in 50 ml Lösung durchgeführt. Die Standardabweichung des Mittelwertes (S_m) gibt einen kleineren Wert in Falle des $Tl[Cr(NCS)_4(p\text{-Toluidin})_2]$.

(Eingegangen am 12. Mai 1971)

L I T E R A T U R

1. J. Bodnár und A. Terényi, Z. analyt. Chem., **69**, 32 (1926).
2. E. Mach und W. Lepperer, Z. analyt. Chem., **63**, 40 (1926).
3. A. S. Cushman, Amer. Chem. J., **21**, 227 (1900).
4. K. N. Johri, K. N. Kanshik-Singh, Talanta, **16**, 432 (1969).
5. M. P. Gupta und M. L. Amand, J. Indian Chem. Soc., **41**, 450 (1967).
6. P. Spacu und E. Bălănel, Anal. Univ. București, Ser. St. nat., **9**, 51 (1960).
7. R. Berg und E. S. Fahrenkamp, Z. analyt. Chem., **109**, 305 (1935).
8. G. Spacu und M. Kuras, Z. analyt. Chem., **104**, 90 (1936).
9. C. Mahr und H. Ohle, Z. analyt. Chem., **115**, 254 (1938/39).
10. W. T. Smith, Analyt. Chem., **20**, 937 (1948).
11. W. W. Wendlandt, Anal. Chim. Acta, **16**, 216 (1957).
12. D. S. Gorbenko-Germanov und R. A. Tenkova, Zhur. analit. Khim., **20**, 1020 (1965).
13. P. E. Browning und H. E. Palmer, Z. anorg. Chem., **62**, 219 (1909).
14. H. Goto, Y. Kakita und N. Ichinose, Nippon Kagaku Zasshi, **88**, 640 (1967).
15. V. S. Kublanovskii, Trudy Odessk. Gidrometeorol. Inst., **1961**, 29; C. Abstr. **59**, 12, 172 d (1963).
16. K. Yamamoto und K. Takanizawa, Nippon Kagaku Zasshi, **88**, 345 (1967).
17. S. S. Gupta und D. Mukerjee, Chim. Anal. **49**, 517 (1967).
18. S. C. Shane, H. R. Das und B. Das, Anal. Chem., **38**, 1522 (1966).
19. M. Hnilickova und L. Sommer, Talanta, **16**, 83 (1969).
20. G. Spacu und A. Pop, Z. analyt. Chem., **120**, 322 (1940).
21. G. Spacu und A. Pop, Bull. Soc. Scient. Acad. Roum. **23**, 297 (1941).
22. J. Bagbanly und T. Mirzoeva, Doklady Akad. Nauk. Azerb. S.S.R., **9**, 373 (1953).
23. C. Liteanu und G. Boda, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **7**, (2), 139 (1962).
24. I. Gănescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, (1), 103 (1967).
25. Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Monatsh., **98**, 472 (1967).

COMPLEXȘI TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (VIII)

Dozarea taliului cu tetratiocianato-diamin-cromiați

(R e z u m a t)

S-au elaborat metode noi gravimetrice și colorimetrice pentru determinarea taliului sub formă de $Tl [Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$ și $Tl [Cr(NCS)_4(p\text{-toluidin})_2]$. Rezultatele sînt satisfăcătoare și în prezența metalelor alcaline-, alcalino-pămîntoase, precum și în prezența unor metale bi- și trivalente de tranziție. Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} și Cu^+ jenează determinarea. Pe baza măsurătorilor termogravimetrice s-au tras concluzii referitoare la stabilitatea termică a complexilor de mai sus.

ТИОЦИАНАТО-ХРОМОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (VIII)

Определение таллия с помощью тетратиоцианато-диамин-хроматов

(Р е з ю м е)

Авторы выработали новые гравиметрические и колориметрические методы определения таллия в виде $Tl[Cr(NCS)_4(\text{анилин})_2]$ и $Tl[Cr(NCS)_4(p\text{-толуидин})_2]$. Результаты удовлетворительны и в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов, а также в присутствии некоторых переходных двухвалентных и трёхвалентных металлов. Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} и Cu^+ мешают определению. На основе термогравиметрических измерений авторы сделали выводы о термической устойчивости вышеупомянутых комплексов.

ÜBER KOMPLEXE KUPFER(II)-SALZE DER TRIMETAPHOSPHIMSÄURE (I)

GERHARD SCHMIDT und MONICA FENEŞAN

Trimetaphosphimsäure entsteht durch Hydrolyse von Hexachlorocyclotriphosphazen, $P_3N_3Cl_6$. Bezüglich der Salze der Phosphimsäuren, ist in der Fachliteratur wenig bekannt. Es seien hier die Arbeiten von H. Stokes [1], E. Steger [2], A. Herzog [3], F. Pollard [4], erwähnt, in denen einige einfache Metall-, bzw. NH_4^+ -Salze der cyclischen Tri- und Tetrametaphosphimsäuren, oder einiger linearen Phosphimsäuren beschrieben werden; Verbindungen in denen die erwähnten Säureanionen an komplexe Kationen gebunden sind, sind jedoch nicht bekannt. Dieses veranlaßte uns das Verhalten des Trimetaphosphimations gegenüber Metallionen in Gegenwart organischer Amine als Liganden, zu untersuchen.

In vorliegender Arbeit werden die ersten Ergebnisse bezüglich der Bildung einiger Komplexverbindungen des Kupfers(II) mit Benzidin, und den Trimetaphosphimat- und Nitrat-Ionen einerseits, oder nur dem Trimetaphosphimation andererseits, mitgeteilt.

Um die nötige freie Säure zu erhalten, gingen wir vom Kaliumsalz der Trimetaphosphimsäure, $K_3(PO_2NH)_3$ aus. Diese wurde durch Hydrolyse von $P_3N_3Cl_6$ mit CH_3COOK , erhalten [5]. Durch Umsetzen des Kaliumsalzes mit stöchiometrischen Mengen 70%-iger $HClO_4$ [6], entstehen Trimetaphosphimsäurelösungen, die zur Synthese der Komplexverbindungen dienen.

Die Komplexverbindungen entstehen, wenn man wässrige Kupfer(II) nitratlösungen und Trimetaphosphimsäure mit äthanolischen Benzidinlösungen stöchiometrisch versetzt. Durch Änderung der Mengenverhältnisse und Konzentration der drei Komponenten, entstehen verschiedene Verbindungsarten. Wird zum Beispiel, Kupfernitrat mit kleinen Mengen Trimetaphosphimsäure und Benzidinlösungen versetzt, so entstehen eine Reihe Verbindungen mit verschiedenen Benzidinmengen, in denen aber stets beide Anionen, Trimetaphosphimat- und Nitrat-Ion, enthalten sind. Wird die Menge der Trimetaphosphimsäure groß gewählt, so entstehen Komplexverbindungen die nur das Trimetaphosphimation

enthalten. Dieses ist aus Tabelle 1. ersichtlich, in der die Synthesebedingungen, sowie einige Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen zusammengefaßt sind.

Obwohl die Trimetaphosphinsäure drei Wasserstoffatome gleicher Stärke besitzt, konnte unter den von uns gewählten Synthesebedingungen nur je ein Wasserstoffatom durch Cu(II) ersetzt werden.

Die Bindung des Benzidins kann auf zwei Arten erfolgen: entweder koordinativ an das Cu(II)-Ion, wobei ein bekanntes, von C. Macaroviei und Mitarbeiter [7] näher untersuchtes Komplexion der Form $[\text{Cu}_2\text{Bzd}_2]^{2+}$ entsteht; oder an die Trimetaphosphinsäure, wobei sich Benzidiniumionen der Form $[\text{BzdH}]^+$ bzw. $[\text{BzdH}_2]^{2+}$ bilden.

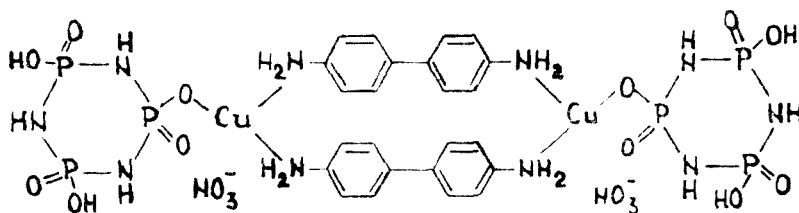
Auf diese Weise wurden 10 neue Komplexverbindungen erhalten, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt wurde. Die Analysedaten sind ebenfalls in Tabelle 1. eingetragen. Die Komplexverbindungen sind meist braune, in Wasser und Äthanol schwerlösliche Kristallpulver.

Um einige Strukturfragen, der von uns hergestellten Verbindungen zu klären, wurden IR-Absorptionsspektren von Kaliumtrimetaphosphinat, Benzidin und den Komplexverbindungen, aufgenommen. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers UR 10 Carl Zeiss Jena, im Bereiche $3600-400\text{ cm}^{-1}$, unter Anwendung der KBr-Preßtechnik, registriert. Tabelle 2. enthält einige charakteristische Schwingungen der untersuchten Verbindungen.

Auf Grund der IR-Untersuchungen, konnten die Verbindungen die von Kupfernitrat, Trimetaphosphinsäure und Benzidin ausgehend erhalten wurden, in zwei Strukturtypen geteilt werden:

Im ersten Fall handelt es sich um die Verbindungen III, IV und V, die fast identische Spektren aufweisen, sowohl was die Wellenzahl als auch die relative Intensität der Banden, anbelangt. Die Ergebnisse der Elementaranalysen führen zum Schluß, daß in diesen drei Verbindungen das Komplexkation $[\text{Cu}_2\text{Bzd}_2]^{2+}$ an zwei NO_3^- -Ionen (Bande bei 1392 cm^{-1}) und an zwei Trimetaphosphimationen (Banden des Trimetaphosphinsäure-Ringes bei: $1370-60$, 1240 , 1105 , 1065 , 950 , 810 cm^{-1} [8]), gebunden ist.

Die experimentellen Daten lassen auf folgende Grundstruktur schließen:

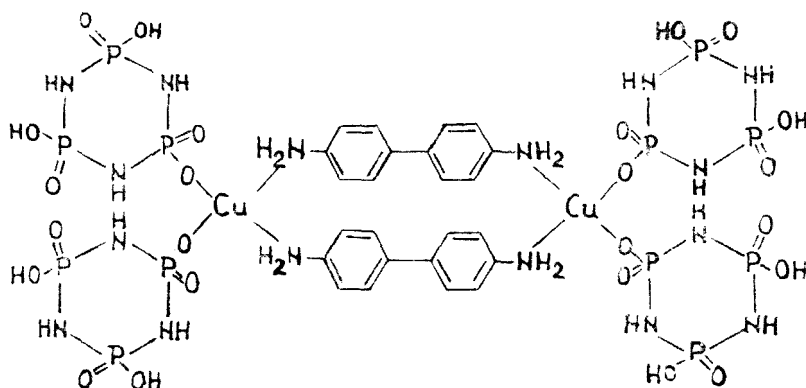


Wie die Analysedaten und die IR-Absorptionsspektren zeigen, besitzt Verbindung III eben diese Struktur. Für letztere spricht neben den erwähn-

ten Absorptionsbanden auch die bei 2925 und 2850 cm^{-1} auftretenden Valenzschwingungsbanden der freien P-O-H-Gruppe.

Verbindungen IV und V, enthalten neben den beiden, an Cu(II) gebundenen Benzidinmolekülen, auch solche die sich an die -P-O-H -Gruppen anlagern; dabei bilden sich Benzidiniumionen der Form BzdH^+ . Die -P-O-H -Gruppen sind in Verbindung IV teilweise, in Verbindung V ganz neutralisiert. Dieses äußert sich in den IR-Spektren durch eine Aplatisierung der P-O-H -Banden, bzw. durch Auftreten, bei 1280 cm^{-1} , der Deformationsschwingungsbande der entstandenen $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe. Letztere fehlt im Spektrum der Verbindung III.

Die zweite Gruppe bilden die Verbindungen VII, IX und X, deren IR-Absorptionsspektren ebenfalls einander gleichen sich jedoch von denen der Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden. Die experimentellen Daten (Elementaranalysen und IR-Spektren), sprechen für folgende Grundstruktur der Verbindungen dieser Gruppe:



Bei Verbindung VII ist eines der Metaphosphimationen durch ein NO_3^- -Ion ersetzt, was sich auch im Spektrum, durch Auftreten einer scharfen Absorptionsbande bei 1392 cm^{-1} äußert. Übrigens wurden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß eben die Bildung dieser Verbindung begünstigt ist. Auch im Spektrum dieser Verbindung treten bei 2925 und 2855 cm^{-1} , die Valenzschwingungen der -P-O-H-Gruppen auf.

In Verbindung IX und X, ähnlich wie bei IV und V, sind neben den an Cu(II) gebundenen Benzidinmolekülen, auch weitere Benzidinmoleküle vorhanden, die die freien -PO(OH)-Gruppen entweder teilweise (IX), oder ganz (X) neutralisieren.

Im IR-Spektrum der Verbindung X, tritt bei 1392 cm^{-1} die Absorptionsbande des NO_3^- -Ions auf. Wir nehmen an, daß hier die NO_3^- -Ionen aus den Salpetersäuremolekülen stammen, die die freigeblichen Amino-gruppen des Benzidins, neutralisieren.

Lfd. Nr.	Verbindung und Molekulargewicht	Reaktions	
		$K_3(PO_2NH)_2$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
		$(PNCl_2)_3$	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
I	$Cu_3(PO_2NH)_3 \cdot 9H_2O$ (583,71)	6 g $(PNCl_2)_3$ in 2,4 ml Dioxan	30,8 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ in 30 ml H_2O
II	$Cu_3[(PO_2NH)_3 \cdot 12H_2O]$ (874,75)	1 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 10 ml H_2O	0,57 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ in 10 ml H_2O
III	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2(NO_3)_2$ (1091,54)	0,7 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 5 ml H_2O werden mit 0,51 ml 70%- iger $HClO_4$ versetzt und die Lsg. fil- triert	0,72 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 10 ml H_2O
IV	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2(NO_3)_2 \cdot Bzd$ (1275,77)	0,35 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 5 ml H_2O werden mit 0,26 ml 70%- iger $HClO_4$ versetzt und die Lösung fil- triert.	"
V	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2(NO_3)_2 \cdot 4Bzd$ (1828,46)	0,7 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 5 ml H_2O werden mit 0,51 ml 70%- iger $HClO_4$ versetzt und die Lösung fil- triert	"
VI	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2NO_3 \cdot 8H_2O$ (1409,62)	"	0,36 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 10 ml H_2O
VII	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2NO_3$ (1265,49)	"	"
VIII	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2 \cdot Bzd \cdot 16H_2O$ (3351,14)	1 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 5 ml H_2O werden mit 0,72 ml 70%- iger $HClO_4$ versetzt und die Lösung fil- triert	"
IX	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2 \cdot Bzd$ (3063,14)	"	"
X	$[Cu_2Bzd_2]_2[(PO_2NH)_3H_2]_2 \cdot 6Bzd \cdot 2HNO_3$ (2670,87)	0,7 g $K_3(PO_2NH)_3$ in 5 ml H_2O werden mit 0,51 ml 70%- iger $HClO_4$ versetzt und die Lsg. fil- triert.	0,24 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 10 ml H_2O

Tabelle 1

bedingungen		Farbe der Verbindung	Analysen	
Benzidin	Synthese		Ber.	Gef.
—	Mischen beider Lösungen. 5 Stunden bei 50°C rühren. CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{---COO})_2$ durch Extrahieren mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernen	Grünlichblau	Cu 32,67 N 7,19	32,02 7,62
—	Beide Lösungen vermischen und mit 20 ml EtOH fällen	Hellblau	Cu 21,74 N 9,61	20,81 10,39
0,58 g Bzd in 10 ml EtOH	Filtrierte $\text{H}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ -Lösung mit Kupferlösung vermischen und die Benzidinlösung tropfenweise hinzugeben. 1 Stunde rühren.	Hellbraun	Cu 11,64 N (Bzd) 5,13 N (Gesamt) 15,40	11,16 5,21 15,54
„	„	Dunkelbraun	Cu 9,96 N (Bzd) 6,58 N (Gesamt) 15,37	10,06 6,51 15,55
2,3 g Bzd in 10 ml EtOH	„	Braun	Cu 6,95 N (Bzd) 9,18 N (Gesamt) 15,32	6,85 8,67 15,46
0,29 g Bzd in 10 ml EtOH	„	Hellgrün	H_2O 10,22	9,60
„	Verbindung VI wird im Trockenschrank auf 100°C erhitzt.	Graubraun	Cu 10,04 N (Bzd) 4,42 N (Gesamt) 15,49	10,64 4,41 15,60
„	Filtrierte $\text{H}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ -Lösung mit Kupferlösung vermischen, und die Benzidinlösung tropfenweise hinzugeben. 1 Stunde rühren. Substanz über CaCl_2 trocknen.	Hellgrün	H_2O 8,60	8,00
„	Verbindung VIII wird im Trockenschrank bei 130° erhitzt.	Hellbraun	Cu 8,29 N (Bzd) 4,57 N (Gesamt) 15,54	8,68 4,63 15,63
0,95 g Bzd in 10 ml EtOH	Filtrierte $\text{H}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ -Lösung mit Kupferlösung vermischen und die Benzidinlösung tropfenweise hinzugeben. 1 Stunde rühren. Die Substanz im Trockenschrank bei 70°C erhitzen	Braun	Cu 4,76 N (Bzd) 8,39 N (Gesamt) 15,73	4,95 8,38 15,86

Verbindung	$\nu_s \text{PO}_2^-$	δNH twist	NO_3^-	$\delta \text{P-OH}$ twist	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2^-$		Bzd 1,4-sub. Benzolring	$\delta_s \text{NH}_2$	$\nu \text{P=O}$
Benzidin	—	822 s	—	—	—	—	1175ms	—	—
$\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_2$	820 m	—	—	945 ss	1070 ss	1120 m	—	—	1240 ss
III	820 ms	—	860 Sch	950 s	1065 ss	1105 ms	1165 Sch	1195 ss	1240 msSch
IV	820 ms	—	860 Sch	945 s	1062 s	1105 ms	1165 Sch	1190 ss	1240 mSch
V	820 ss	—	860 Sch	950 s	1062 ss	1105 ms	1165 s	1190 ss	1240 msSch
VII	816 m	—	840 sch	922 949 968 s	1053 s	1105 s	1175 s	1192 ss	1240 ms
IX	816 m	—	—	922 949 968 s	1052 s	1105 s	1175 sSch	1192 ss	1250 msSch
X	816 m	—	830 sch	922 949 968 s	1053 s	1105 s	1175 sSch	1192 ss	1250 msSch

Legende : ss = sehr stark
s = stark
ms = mittelstark
m = mittel
msch = mittelschwach
sch = schwach
Sch = Schulter

Tabelle 2

νCN	$\delta\text{P}-\text{OH}$	NO_3^-	Aroma- tisches $\text{C}=\text{C}$	$\delta_{\text{as}} \text{NH}_2$ OH δ twist	$\nu\text{P}-\text{OH}$, νNH (Trimetaphosphimatri- ng), $\nu_{\text{s}}\text{NH}$, $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ (frei und gebunden), νOH
1268 ss	—	—	1500 ss	1610 s	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2845 m, 2915 m, 3020 m, 3320 s, 3390 s.
—	1357 s	—	—	1650 sch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2850–2900 Sch, 3040–3090 mSch, 3160 ss, 3220 s, 3440 Sch.
—	1360 m	1392 ss	1512 ms	1620 ms 1650 Sch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2930 sch, 3150 s, 3200 sSch, 3315 s, 3360 Sch, 3450 Sch.
1280 mSch	1360 mSch	1392 ss	1513 s	1622 m 1650 Sch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2860 m, 2925 m, 3140 2, 3210 s, 3315 2, 3360 Sch, 3450 Sch.
1280 m	1370 msSch	1390 ss	1512 ss	1620 s	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2860 m, 2925 sch, 3130 s, 3200 sSch, 3315 s, 3360 Sch, 3450 Sch.
1295 ms	Uncha- rakteris- tische	1392 ms	1513 ms	1630 msch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2855 m, 2925 ms, 3045 ms, 3245 s, 3320 Sch, 3450 Sch.
1296 ms	Schul- ter.	—	1515 ms	1630 msch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2855 m, 2925 m, 3045 Sch, 3250 s.
1294 ms	„	1392 ms	1511 ms	1620 msch	Breite Bande zwischen 3500 und 2800 cm^{-1} , mit folgenden Absorptionsmaxima: 2855 m, 2925 m, 3045 Sch, 3250 s.

Verbindungen VII und IX, konnten auch in hydratisierter Form VI bzw. VIII, erhalten werden. Bei letzteren wurde auch der Wassergehalt bestimmt.

Über die Struktur der Verbindungen I und II soll in vorliegender Arbeit nicht berichtet werden.

In Zukunft beabsichtigen wir, Verbindungen auch mit weiteren Metallionen und Liganden herzustellen und zu untersuchen.

(Eingegangen am 17. September 1971)

L I T E R A T U R

1. H. N. Stokes, Amer. Chem. J., **18**, 629 (1896).
2. E. Steger, K. Lunkwitz, Z. anorg. Chem., **313**, 262 (1961).
3. A. H. Herzog, Morris L. Nielsen, Analytic. Chem., **30**, 1490—96.
4. F. H. Pollard, G. Nickless, A. M. Bigwood, J. Chromatog., **11**, 534 (1963).
5. Morris L. Nielsen, T. J. Morrow, Inorganic Syntheses Band, **6**, 97 (1960).
6. Morris L. Nielsen, Inorganic Synthesis Band, **6**, 79 (1960).
7. Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, Erika Hamburg, Studii și Cercetări Chim., **12**, 49 (1964).
8. D. E. C. Corbrige, E. J. Lowe, J. Chem. Soc., **1954**, 4555.

SĂRURILE COMPLEXE DE CUPRU(II) ALE ACIDULUI TRIMETAFOSFIMIC (I)

(R e z u m a t)

S-au sintetizat 10 combinații complexe noi ale cuprului(II) cu benzidină, avind ca anioni fie ionii trimetafosfimat și azotat, fie numai trimetafosfimat. Pentru a putea trage concluzii asupra structurii probabile, s-au înregistrat spectrele IR ale combinațiilor sintetizate. Pe baza datelor experimentale s-au putut grupa combinațiile în două tipuri de bază: în primul caz ionul complex $[Cu_2Bzd_2]^{4+}$ se leagă atât de ionii trimetafosfimat, $H_2(PO_2NH)_3^-$, cât și de ionii azotat; în al doilea caz numai de ionii trimetafosfimat. Formarea uneia dintre aceste structuri de bază, depinde de condițiile de sinteză.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ $Cu(II)$ ТРИМЕТАФОСФИМИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ (I)

(Р е з ю м е)

Авторы синтезировали 10 новых комплексных соединений меди (II) с бензидином, имея в качестве анионов или ион триметафосфимата и ион нитрата, или только ион триметафосфимата. Для того, чтобы иметь возможность сделать выводы об их вероятной структуре были зарегистрированы ИК спектры синтезированных соединений. На основе экспериментальных данных соединения были сгруппированы в два основных типа: в первом случае, комплексный ион $[Cu_2Bzd_2]^{4+}$ связывается как с ионами триметафосфимата, $H_2(PO_2NH)_3^-$, так и с ионами нитрата, а во втором случае — только с ионами триметафосфимата. Образование одной из этих основных структур зависит от условий синтеза.

DETERMINATION OF THE ACIDITY OF SOLID CATALYSTS (I)

Determination of the acidity of synthetic systems of aluminosilicates through adsorption of Lewis bases in solution

AUGUSTIN POP and LIVIU CORMOȘ

The fast development of the organic chemical industry and particularly that of the hydrocarbon converting industry (petrochemical industry) occurred simultaneously with the development of catalytic processes.

An important part of these processes use silica, alumina and natural or synthetical aluminosilica gels in heterogeneous catalysis. In the literature several attempts [1–3] are known to correlate the activity of these catalysts in various reactions with their acidity. It is well known, that the systems of aluminosilica gels have protonic, as well as nonprotonic acidity and their sum gives the total acidity. The variation of the protonic acidity of a catalyst with different thermal treatment occurs in such a way that it decreases with the increase of the heating temperature, but meanwhile, the nonprotonic acidity increases. These variations occur between the limits of a constant total acidity, in a rather wide temperature range, from 350 to 750°C.

For the determination of the total acidity [4–9] and of the protonic one [7,10–13] a considerable number of methods are described in literature, but as far as the determination of the nonprotonic acidity is concerned, there are fewer indications. Thus, the nonprotonic acidity of solids may be determined by means of enthalpymetric titrations with Lewis bases adsorbed on these catalysts [14,15.] This method is quite accurate, but tiresome.

This is why authors claimed to find a more operative method for the determination of the nonprotonic acidity and of the total one. For this purpose several electron-donor or proton-acceptor bases have been used, being solved in nonpolar solvents. As an indicator of the adsorbed amounts of the base, the refractive index of the solution of these reagents is used, in the conditions of equilibrium between the solid to be studied and solution.

The basic principle in choosing the solvent was that the difference between the refractive index of the reagent and of the solvent should be as large as possible, in order to allow the accurate determination of the equilibrium concentration by means of refractive index measurement.

The reagent-solvent systems used were the following:

- 1,4 dioxane in α -methylnaphtaline, with a refractive index difference of 0.1938 between dioxane and solvent.
- acetone in cumene, with a refractive index difference of 0.1320 between the acetone and cumene.
- phenol in cumene.
- pyridine in n-heptane, with a refractive index difference of 0.1220 between the pyridine and n-heptane.

The solid systems used for the determination of acidity were synthetic systems of aluminosilica gels of $n.SiO_2.mAl_2O_3.xH_2O$ type, synthesized by means of co-precipitation of silicic acid and aluminum nitrate [16], previously calcined for 3 hours at different temperatures.

Experimental. The following materials were used:

- cumene purified by passing it through a microporous silica gel column activated at 135°C, with $n_D^{20} = 1.41914$
- 1,4 dioxane, with refractive index of $n_D^{20} = 1.4232$
- α -methylnaphtaline, with $n_D^{20} = 1.6170$
- acetone, with $n_D^{20} = 1.3597$
- n-heptane, with $n_D^{20} = 1.3880$
- phenol p.a., recrystallized, with m.p. of 48.8°C and with refractive index of 1.5420, determined at 41°C.

With these reagents the calibration diagrams of the base concentration were constructed, expressed in weight p.c. as function of refractive index. These diagrams are presented in fig. 1, 2, 3 and 4.

Practically, for the determination of the acidity the following solutions were used:

- dioxane in α -methylnaphtaline; 4.820 gr.p.c.
- acetone in cumene; 4.721 gr.p.c.
- phenol in cumene; 4.900 gr.p.c.
- pyridine in n-heptane; 4.800 gr.p.c.

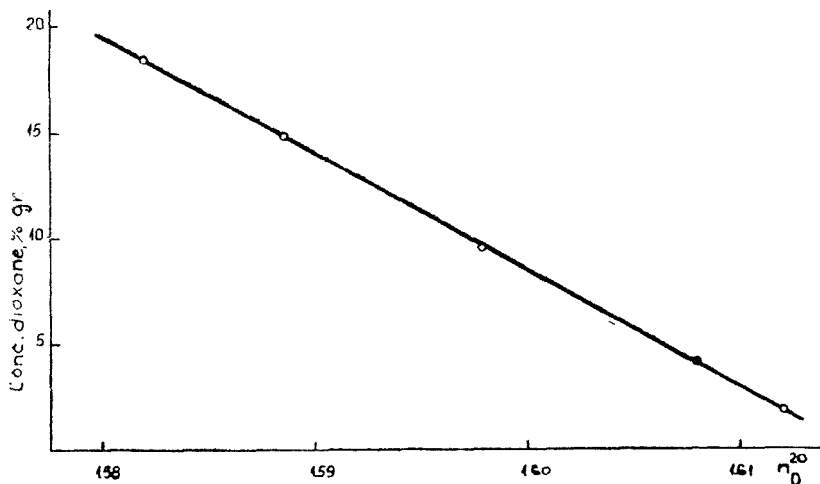


Fig. 1. Calibration diagram for the system 1,4-dioxane- α -methylnaphtaline.

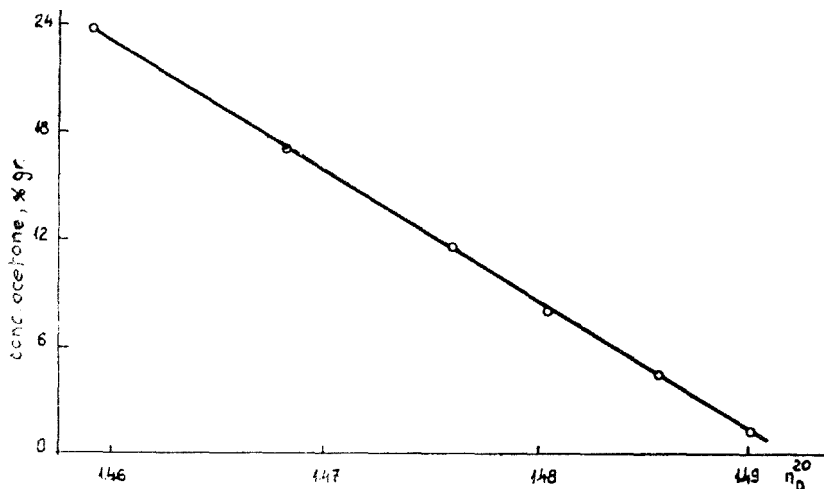


Fig. 2. Calibration diagram for the system acetone-cumene.

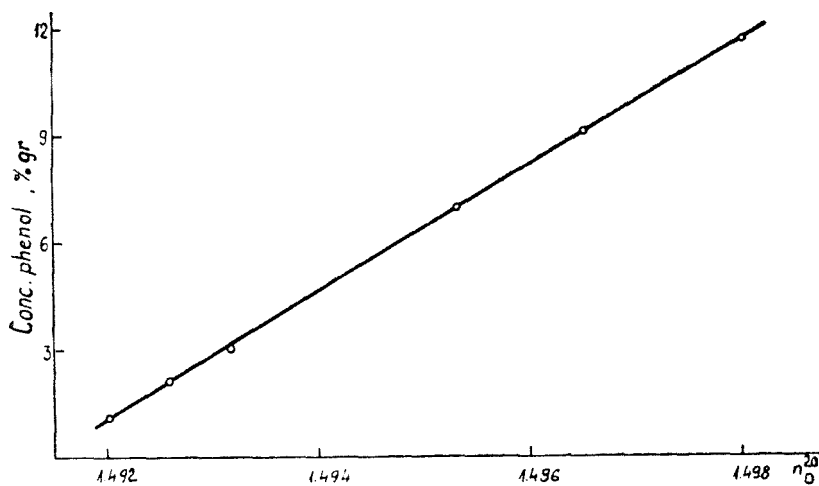


Fig. 3. Calibration diagram for the system phenol-cumene.

These solutions correspond to a reagent content of: 0.547; 0.812; 0.520; and 0.606 mval/g solution, respectively.

The reason for using these reagent concentrations is based on the facts, that their adsorption isotherms indicate the saturation of the acid centres of the catalyst at a reagent concentration of 0.35 mval/g 3 gr.p.c. and during the measurements one ought not to drop below this concentration. In fig. 5 these isotherms are presented for the temperature of 20°C.

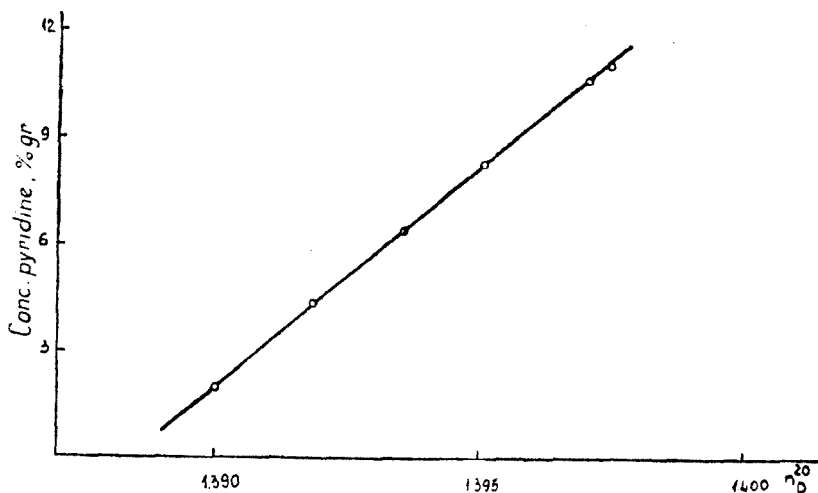


Fig. 4. Calibration diagram for the system pyridine-n-heptane.

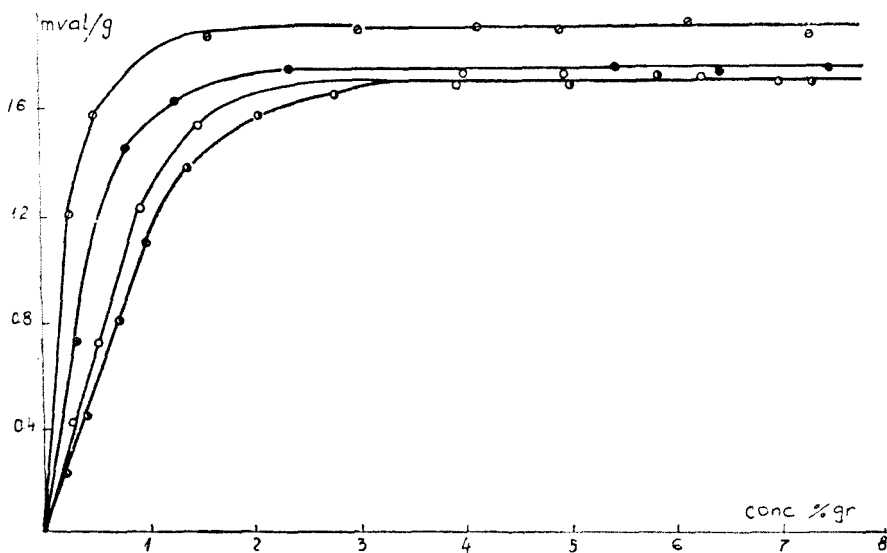


Fig. 5. Adsorption isotherms, at 20°C: 1 — 1,4 dioxane 2 — acetone 3 — phenol 4 — pyridine.

The working method consists in weighing catalyst samples of 0.5–4.1 g in a dry weighing bottle with a ground-glass stopper. On these samples the reagent solution is added in such a calculated amount as not to allow the concentration of the solution to drop below 3 p.c. after the adsorption. Samples are allowed to stay half an hour at 20°C. In this inter-

val of time the adsorption equilibrium is established, and, after that, the refractive index of the solution is measured. By means of the calibration diagrams the concentration of the base after the adsorption is determined.

The amount of the base adsorbed is determined as the difference between the total amount of the base present in the weighed solution sample and the base left unadsorbed.

The amount of the unadsorbed base is calculated on the basis of the balance of materials, accordingly to the relation:

$$\frac{X}{A + X} = B$$

where: X — stands for the amount of Lewis base left unadsorbed, expressed in grams,
 A — stands for the amount of the solvent in the sample, expressed in grams,
 B — stands for the concentration of the base left after the adsorption, expressed in mass unities.

In order to calculate X the following expression is used:

$$X = \frac{\text{grams of solvent} \cdot \frac{\text{concentration of base after adsorption}}{100}}{1 - \frac{\text{concentration of base after adsorption}}{100}}$$

Results and discussion. The experimental results for the four systems reagent-solution used, are presented in tables 1, 2, 3, and 4. Tables 1, 2 and 3 contain also the nonprotonic acidities determined on the synthetic alumosilica gel system of the composition 33.58 p.c. Al_2O_3 . The solid systems have been subjected to the thermal treatment shown in tables. The acidities determined are compared with the nonprotonic acidity calculated as the difference between the total acidity and the protonic acidity. The nonprotonic acidity/ m^2 of catalyst as well as the number of active sites determined for the unity surface are given in the same tables.

Table 1

Nonprotonic acidity, determined with dioxane in *o*-methylnaphthalene.

Calcination temp. °C	Specific surface m^2	Difference between total and protonic acid. mval/g	Nonprotonic acidity		Active sites/ $\text{m}^2 \cdot 10^{-15}$
			mval/g	mval/ $\text{m}^2 \cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,644	1,915	1,153
350	335,28	0,908	0,938	2,800	1,686
420	334,30	1,177	1,215	3,639	2,192
500	335,44	1,336	1,414	4,215	2,538
580	330,24	1,687	1,690	5,130	3,089
650	330,00	1,780	1,782	5,420	3,264
700	315,72	1,837	1,811	5,752	3,464
800	245,00	0,860	0,842	3,439	2,071

Table 2

Nonprotonic acidity determined with phenol in cumene

Calcination temp. °C	Specific surface m ²	Difference between total and protonic acidity, mval/g	Nonprotonic acidity		Active sites/m ² ·10 ⁻¹⁸
			mval/g	mval/m ² ·10 ³	
300	336,14	0,657	0,688	2,043	1,230
350	335,28	0,908	1,011	3,020	1,820
420	334,30	1,177	1,302	3,900	2,349
500	335,44	1,336	1,449	4,330	2,608
580	330,24	1,687	1,768	5,357	3,236
650	330,00	1,780	1,869	5,670	3,415
700	315,72	1,837	1,916	6,080	3,662
800	245,00	0,860	0,902	3,683	2,218

Table 3

Nonprotonic acidity determined with acetone in cumene

Calcination temp. °C	Specific surface m ²	Difference between total and protonic acidity, mval/g	Nonprotonic acidity		Active sites/m ² ·10 ⁻¹⁸
			mval/g	mval/m ² ·10 ³	
300	336,14	0,657	0,642	1,910	1,150
350	335,28	0,908	0,939	2,939	1,686
420	334,30	1,177	1,211	3,622	2,181
500	335,44	1,336	1,410	4,215	2,539
580	330,24	1,687	1,693	5,135	3,093
650	330,00	1,780	1,784	5,414	3,261
700	315,72	1,837	1,809	5,739	3,456
800	245,00	0,860	0,843	3,440	2,072

Table 4

Determination of the total acidity with pyridine in n-heptan

Calcination temp. °C	Specific surface m ²	Total acidity mval/g	Protonic acidity mval/g	Nonprotonic acidity mval/g	Acidity determined		Active sites/m ² ·10 ⁻¹⁸
					mval/g	mval/m ² ·10 ³	
300	336,14	1,883	1,270	0,613	1,688	5,02	3,023
350	335,28	1,936	1,058	0,878	1,799	5,37	3,234
420	334,30	1,927	0,799	1,128	1,878	5,61	3,380
500	335,44	1,933	0,650	1,283	1,882	5,62	3,388
580	330,24	2,001	0,361	1,640	1,914	5,80	3,493
650	330,00	2,002	0,256	1,746	1,942	5,89	3,547
700	315,72	1,982	0,172	1,810	1,936	6,14	3,698
800	245,00	0,872	0,055	0,817	0,921	3,76	2,264

The acidity determined by means of the pyridine solution in n-heptane, accordingly to the values obtained, is the total acidity of the solid.

In order to make a comparison, the total acidity has been determined by means of titration with n-butylamine in the presence of p-dimethylaminoazobenzene and o-nitroaniline [4-9] as indicator and by means of titration with potassium methoxyde 9 in dimethylformamide as well. Protonic acidity has been determined by means of titration with n-butylamine in the presence of triphenyl-carbinol [10-13].

Conclusions. The nonprotonic acidity of synthetic aluminosilica gels may be determined by means of adsorption of dioxane, acetone and phenol from nonaqueous solutions, with nonpolar solvents. Results differ up to ± 3 p.c. as compared to other methods described in literature.

By means of adsorption of pyridine, from n-heptane solutions, the total acidity of these catalysts may be determined, with a good reproducibility.

The working method is much more rapid, as compared to other ones described in literature, since the maximum time necessary for determination is half an hour. The method needs no complicated apparatus.

In the case of the present method reproducibility is better (2-3 p.c.) than in the case of the methods given in literature (5-6 p.c.).

(Received October 29, 1971)

REFERENCES

1. I. Trambouze, L. Morgues and M. Perren, *J. Chem. Phys.*, **51**, 723 (1954).
2. K. V. Topchieva and J. F. Moskovskaia, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **123**, 89 (1958).
3. A. Pop and L. Cormoş, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **16** (1), 61 (1971).
4. H. Benessi, *L. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957).
5. H. Benessi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956).
6. O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1827 (1955).
7. V. C. F. Holm, G. C. Bailey and A. Clerk, *J. Phys. Chem.*, **63**, 129 (1959).
8. M. W. Tamelle, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 27 c (1950).
9. E. Münting, H. Blume and H. Rost, *Z. Chemie*, **1**, 257 (1961).
10. A. E. Hirshler, *J. Catalysis*, **5**, 428 (1963).
11. K. A. Maehl, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 24 (1940); *Chem. Abstr.*, **34**, 1970^a (1940).
12. C. Y. Plank, *Analyt. Chem.*, **24**, 1304 (1952).
13. E. Kobestien, *Z. Electrochem.*, **64**, 906 (1960).
14. I. Trambouze, *Compt. rend.*, **223**, 648 (1951).
15. H. Charcosset and D. Barthomeuf, *Bull. Soc. chim. France.*, **1966** 2816.
16. A. Pop, P. Kröbl, L. Cormoş and Gh. Lengyel, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **12** (2), 89 (1967).

DETERMINAREA ACIDITĂȚII CATALIZATORILOR SOLIZI (I)

Determinarea acidității sistemelor sintetice de aluminosilicați prin adsorbția unor baze Lewis în soluție

(R e z u m a t)

Se propune o metodă de determinare a acidității superficiale a solidelor. Sistemele solide utilizate au fost aluminosilicageluri sintetice de tipul $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Au fost utilizate o serie de baze de tip Lewis, dizolvate într-un solvent nepolar, ca: 1,4 dioxan în metilnaftalină, acetonă în cumen, fenol în cumen și piridină în n-heptan. Metoda propusă de autori folosește ca indicator al cantităților de baze adsorbite pe catalizator, indicele de refracție al soluțiilor acestor substanțe, care se află în echilibru cu solidul studiat.

Principiul care a stat la baza alegerii solvenților a fost acela, ca diferențele între indicii de refracție ai reactantului și cei ai solventului să fie cât mai mari.

Această metodă, comparativ cu cele descrise în literatură, este mai operativă, mai simplă, timpul maxim de determinare fiind o jumătate de oră. De asemenea metoda nu necesită o aparatură complicată.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (I)

Определение кислотности синтетических систем алюмосиликатов путём адсорбции некоторых оснований Lewis в растворе

(Р е з ю м е)

Дается новый метод определения поверхностной кислотности твердых тел. Использованные твердые системы были синтетические алюмосиликагели типа $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Авторы использовали ряд оснований типа Lewis, растворенных в неполярном растворителе, как: 1,4 диоксан в метилнафталине, ацетон в кумоле, фенол в кумоле и пиридин в n-гептане. Метод, предлагаемый авторами, использует в качестве показателя количества оснований, адсорбированных на катализаторах, коэффициент преломления растворов этих веществ, который находится в равновесии с изучаемым твердым телом.

Принцип, лежащий в основе выбора растворителей, следующий: различия между коэффициентами преломления реагента и растворителя должны быть как можно большими.

Данный метод, по сравнению с методами, описанными в специальной литературе, является более оперативным, более простым; максимальное время определения: полчаса. Метод не требует сложной аппаратуры.

MECANISMUL REACȚIEI DE FORMARE A $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

(Notă)

GH. MORAR și CONST. GH. MACAROVICI

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ este reprezentantul cel mai important al oxizilor micști de bismut și titan, caracterizându-se prin spectaculoase proprietăți dielectrice (constantă dielectrică mare și punct de Curie fieroelectric ridicat), care îi conferă o serie de utilizări practice (microcondensatori și izolatori). În lumina acestor considerațiuni și având în vedere faptul că pînă în prezent nu s-a studiat și elucidat mecanismul reacției de formare a compusului menționat, devin justificate preocupările noastre.

Formarea $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a fost studiată în cele două procedee distincte: sintetizarea pulberilor oxidice [1] și termoliza coprecipitatelor de hidroxizi [2].

Partea experimentală. Mecanismul reacției de formare a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a fost urmărit prin mijloacele uzuale ale analizei fizico-chimice: ATG, ATD, absorbția în IR și difracția razelor X.

Curbele TG și ATD s-au obținut cu ajutorul unui derivatograf Netzsch. Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat la un spectrofotometru UR-10 VEB Carl Zeiss Jena, iar cele de difracție X la un aparat Tu-R-60 Dresda.

Coprecipitatul de hidroxizi de Bi(III) și Ti(IV), de compoziție $4\text{Bi} : 3\text{Ti}$, s-a obținut prin precipitarea cu NH_4OH , la rece și sub agitare, a unei soluții apoase cu conținut de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ în raportul molar amintit, acidulată cu HNO_3 ($\text{pH} = 1$).

Amestecul mecanic al pulberilor de Bi_2O_3 și TiO_2 s-a realizat folosind un vibrator electromagnetic cu bilă. Oxizii de plecare (Bi_2O_3 și TiO_2) s-au obținut prin calcinare la 750° timp de două ore a precipitatelor de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ respectiv $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Rezultate și discuții.

După cum reiese din curbele TG și ATD (fig. 1), deshidratarea coprecipitatului de hidroxizi de Bi(III) și Ti(IV) începe la 80° și se termină în jurul temperaturii de 400° , în timp ce formarea oxidului mixt $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,

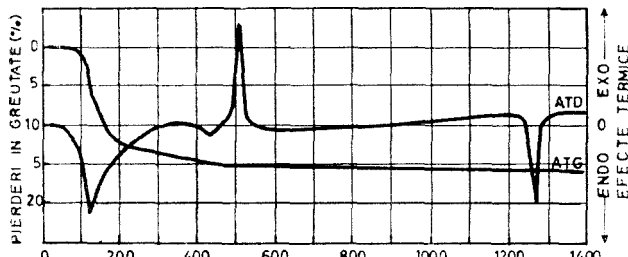


Fig. 1. Curbele TG și ATD pentru coprecipitatul de hidroxizi: $4\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

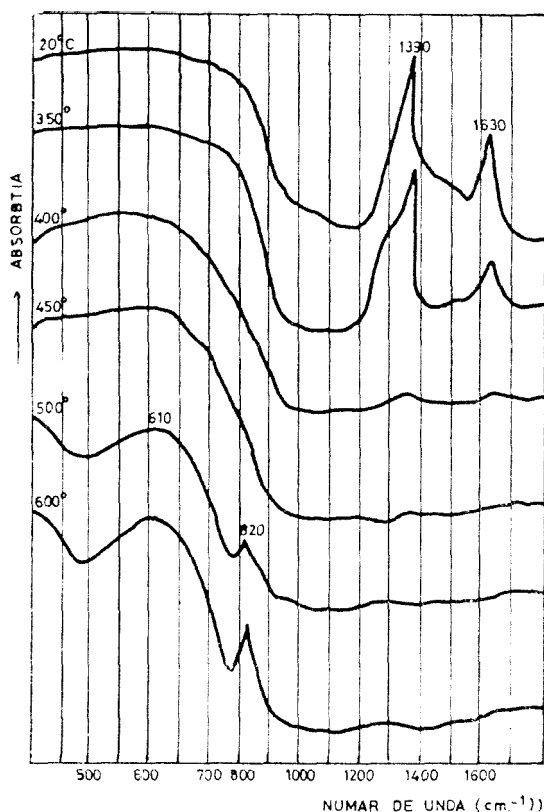
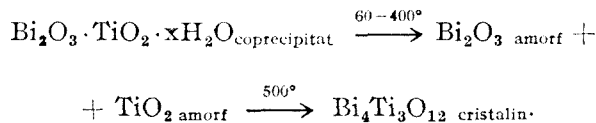


Fig. 2. Evoluția spectrelor IR la termoliza coprecipitatului: $4\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

are loc în jurul temperaturii de 500° . Temperatura de formare coborâtă se explică prin aceea că, în urma deshidratării coprecipitatului de hidroxizi, rezultă un amestec de oxizi ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) cu reactivitate ridicată (conferită de starea lor amorfă) și cu un grad înalt (molecular) de dispersie și omogenitate. Schematic procesul se reprezintă astfel:



Amestecul mecanic al pulberilor cristaline de Bi_2O_3 și TiO_2 este stabil până la 820° (ponderal este stabil pe întreg intervalul de temperatură investigat), când pe curba ATD (fig. 3) se conturează un pic endoterm, cauzat

exteriorizată pe curba ATD printr-un maxim exoterm, are loc ulterior, între $500-520^\circ$.

Analiza în IR și cu raze X confirmă aceste rezultate și aduce dovezi suplimentare în favoarea lor. Astfel, între $350-400^\circ$ dispar din spectrele de absorbție în IR (fig. 2) benzile de la 1390 și 1630 cm^{-1} caracteristice grupărilor $-\text{OH}$, fapt ce atestă finalizarea procesului de deshidratare, în timp ce compusul nou — $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ — apare și se face prezent prin spectrul său propriu (benzi de absorbție la 610 și 820 cm^{-1}) în jurul temperaturii de 500° .

De asemenea, spectrul de difracție al razelor X confirmă existența, la 500° , a compusului $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ și semnaleză faze amorfă până la această temperatură.

În concluzie, formarea oxidului mixt prin descompunerea termică a coprecipitatului de hidroxizi

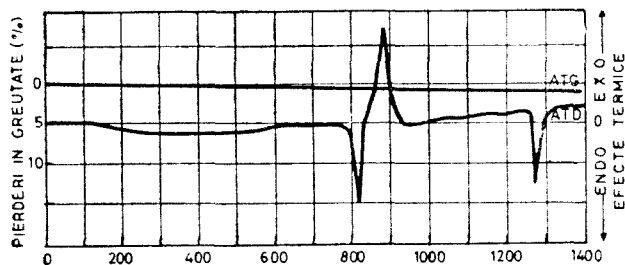


Fig. 3. Curbele TG și ATD pentru amestecul mecanic:
 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$.

de topirea Bi_2O_3 . Acesta este urmat imediat de un efect exoterm, cu maximumul la 860° , atribuit reacției dintre cei doi oxizi și formării $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Spectrele de absorbție în IR (fig. 4) și cele de difracție a razelor X sînt în bună concordanță cu analiza termodiferențială, certificînd prezența oxidului mixt — $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ — la 860° și existența amestecului celor doi oxizi, Bi_2O_3 și TiO_2 , pînă la această temperatură.

Deci putem spune că, plecînd de la amestecul mecanic al pulberilor de Bi_2O_3 și TiO_2 , formarea oxidului mixt $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ începe în jurul tempe-

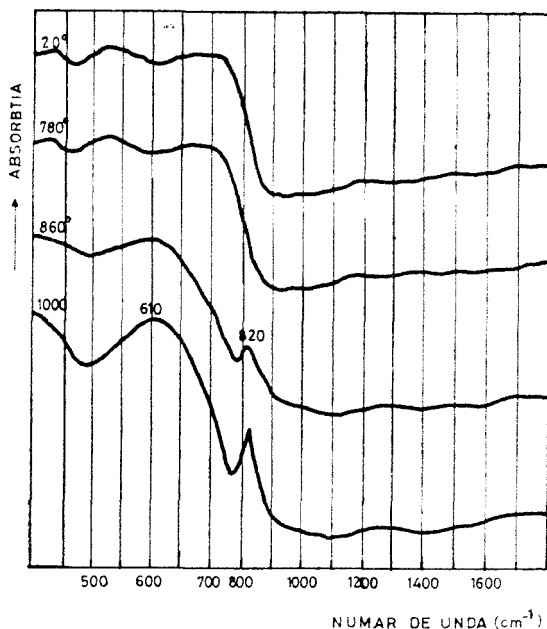
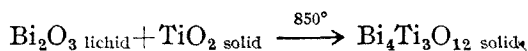


Fig. 4. Evoluția spectrelor IR la calcinarea amestecului
mecanic de: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$.

raturii de 850°, ca urmare a reacției dintre Bi₂O₃ aflat în stare lichidă la această temperatură și TiO₂, în stare solidă, conform ecuației :



Această constatare este în concordanță cu unele afirmații din literatură [1].

Concluzii. Prin termoliza coprecipitatului de hidroxizi formarea oxidului mixt Bi₄Ti₃O₁₂ are loc la o temperatură inferioară (cu 350°) celei de sinterizare a pulberilor cristaline.

Studiul reacției de formare a Bi₄Ti₃O₁₂ a fost completat și desăvârșit cu investigarea cineticii acesteia [2].

(Intrat în redacție la 14 octombrie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. G. I. Skanavi și A. I. Demeshina, Zhur. eksptl. i teoret. Fiz., **31**, 565 (1957).
2. Const. Gh. Macarovici și Gh. Morar, Rev. Roumaine de Chim., (1971), sub tipar.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Bi₄Ti₃O₁₂

(Резюме)

С помощью ТГ, ТД и рентгенографических анализов, а также анализов в ИК области, авторы изучали механизм реакции образования Bi₄Ti₃O₁₂ путём термолиза копреципитата гидроокисей Bi(III) и Ti(IV) и синтеризацией кристаллических порошков Bi₂O₃ и TiO₂. Показано, что, благодаря термолизу копреципитата гидроокисей, образование смешанной окиси имеет место при температуре (500°) ниже температуры синтеризации кристаллических порошков (850°).

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION DE FORMATION DU Bi₄Ti₃O₁₂

(Résumé)

A l'aide des analyses TG, TD, des spectres dans l'IR et avec des rayons X, on a étudié la réaction de formation du Bi₄Ti₃O₁₂ par la thermolyse du coprecipité d'hydroxydes de Bi(III) et de Ti(IV) et par la sinterisation des poudres microcristallines de Bi₂O₃ et TiO₂. On a montré que dans la thermolyse du coprecipité d'hydroxydes, la formation de l'oxyde mixte a lieu à une température inférieure (500°) à celle de sinterisation des poudres cristallines (850°), du mélange des oxydes respectifs.

TEMPERATURE VARIATION OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF WATER IONIZATION (I)

General considerations, the heat capacity*

CSABA MUZSNAY

1. The thermodynamics of the ionization process. Since water is the most important weak electrolyte, the thermodynamics of its ionization process has received much attention since the last decade of the 19th century in spite of the sometimes arising great experimental difficulties.

The extent of ionization is small and may be simply described by the relation:



This process is characterised either by the ionization constant $K_{\text{H}_2\text{O}}$, which is being expressed through the relation:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{mol/kg} \quad (2)$$

or by well known ion product constant of water:

$$K_w = m_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} \cdot f_{\text{OH}^-} \quad (\text{mol/kg})^2 \quad (3)$$

where m are the molalities, a are the activities expressed by molalities, and f are the activity coefficients of the ions indicated. In many cases these constants are being considered without dimensions, though they have dimensions of various kinds.

Many techniques have been used in order to obtain values of ion product constant of water for different temperatures. These methods and results are summarized by Beans and Oakes [1], Eigen and De

* Paper presented on the 10-th of April 1971, at the scientific session organized on the occasion of the semicentenary of the Rumanian Communist Party.

M a e y e r / [2], and C l e v e r / [3]. For the liquid water, K_w increases with temperature, attaining a maximum (at 220°C) and then decreases [4].

The most reliable and most quoted values for the water ion product constant in the 0°–60°C range come from the work of H a r n e d and co-workers [5], using the emf technique (of cells without transference). On the basis of these experimental data H a r n e d and R o b i n s o n [6] approximated the dependence $K_w = f(T)$ through three equations which contain 3–5 terms. A part of the numerical values of these parameters were evaluated by the least squares method. A striking agreement was found with all three equations. The mean deviation is $\pm 0,0005 \text{ p}K_w$, while that calculated on the strength of the Gauss's criterion [7] — criterion which will be applied here consistently — is $\pm 0,0008 \text{ p}K_w$. C o v i n g t o n, R o b i n s o n and B a t e s [8] have recently calculated again the values of constants for a single equation, taking into account some modifications which occurred lately in the unit of measure.

The knowledge of the function $K_w = f(T)$ is important because it helps calculating the thermodynamic changes ΔG° , ΔH° , ΔS° and ΔC_p° of the ionization reaction.

In spite of the fact that the equations of Harned and Robinson render accurately the variation of the ion product constant of water, they have the following deficiencies:

1. The variation in ΔH° — respectively in ΔC_p° or in ΔS° — computed by the three equations is considerable. The most probable value of standard enthalpy obtained in this way ($\Delta H^\circ = 13521 \text{ cal.mol}^{-1}$ or rather 56592 J.mol^{-1}) [8] differs from that obtained by calorimetric measurements ($\Delta H^\circ = 13340 \text{ cal.mol}^{-1}$ or rather 55815 J.mol^{-1}) [10]. The differences between these standard enthalpies — 181 cal.mol^{-1} or 758 J.mol^{-1} — exceed the size of the admissible experimental errors.

2. Different dependences with temperature were obtained for ΔC_p° from all the three equations. Thus, ΔC_p° can be considered as temperature independent or as linear varying with temperature. Nevertheless the results of Egen, Wicke and Ackermann [9, 11, 12] have demonstrated that the heat capacity of ionization is not constant and does not vary linearly with temperature, being in fact a more complicated function of temperature with a maximum value of about 60°C (Fig. 1, curve f).

As a consequence of the above mentioned facts there is a necessity of more rigorous expression of the function $K_w = f(T)$, which should be in agreement both with the calorimetric and with the electrometric quantities. A quadratic equation was derived by Ackermann for ΔC_p° of the water ionization as a function of temperature, but this approximation is sufficiently inaccurate. Consequently there is also an inverse deficiency, the relation $\Delta C_p^\circ = f(T)$ is not sufficiently rigorous in order to reproduce the function $K_w = f(T)$ with necessary exactness. The Ackermann's equation offers, on the basis of the Gauss's criterion, a standard error of calculation equal to $\pm 3.8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, which is very great with respect to the experimental errors (errors of the apparent molal heat capacities are

$\pm 0.1 \text{ cal. mol.}^{-1} \text{ K}^{-1}$ as well of the molal heat capacity of ionization is $\pm 0.17 \text{ cal. mol.}^{-1} \text{ K}^{-1}$). The lack of precision of this equation could be seen also in the Fig. 1 (curve e).

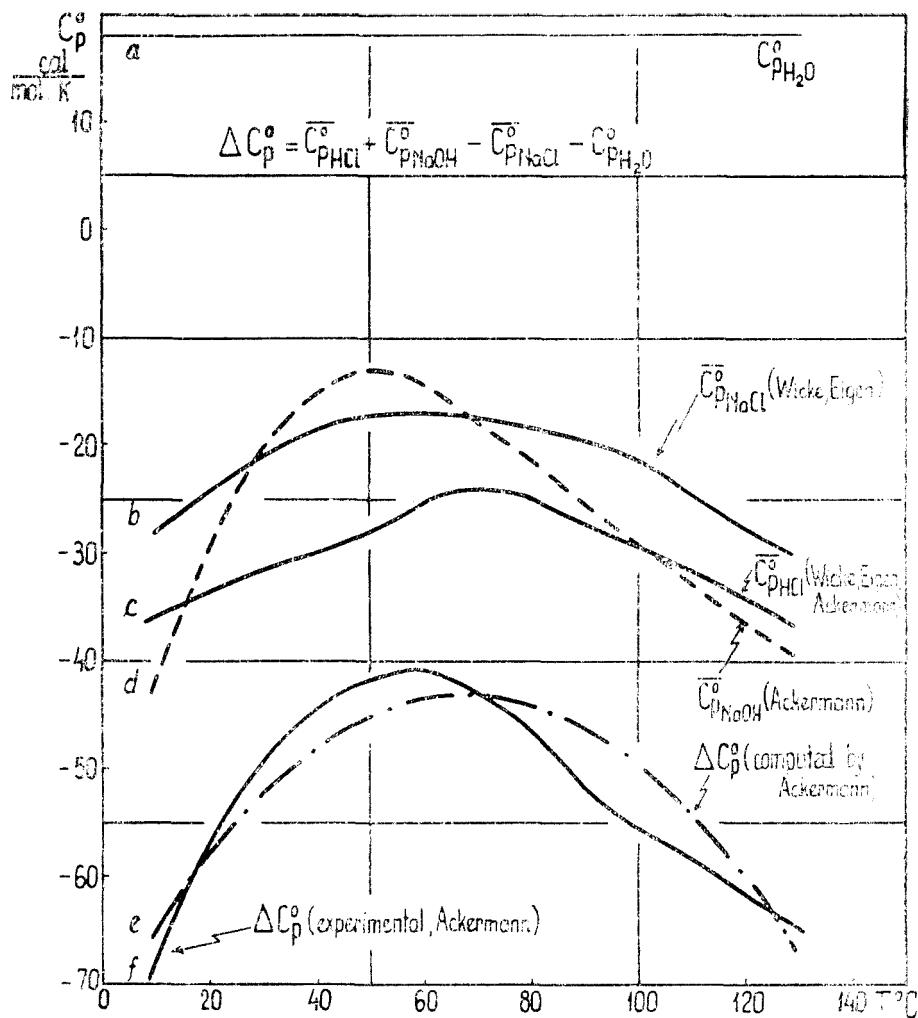


Fig. 1. Heat capacity versus temperature. Curve a) Liquid water. Curve b) Heat capacity of NaCl at infinite dilution in water (partial molal heat capacity of NaCl = \bar{C}_{PNaCl}^0). Curve c) Heat capacity of HCl at infinite dilution (\bar{C}_{PHCl}^0). Curve d) Heat capacity of NaOH at infinite dilution (\bar{C}_{PNaOH}^0). Curve e) Heat capacity change for water ionization (ΔC_p^0) computed to the Ackermann's equation. Curve f) Heat capacity change for water ionization (ΔC_p^0) fitted through the totalization of experimental data by means of the relation from the figure.

At first we made an attempt at obtaining equations which reproduce more exactly the dependence $\Delta C_p^\circ = f(T)$. In this way, on the basis of the standard thermodynamic relations, the deduction of functions $\Delta H^\circ = f(T)$ (in Part II of this work), $\Delta S^\circ = f(T)$, $\Delta G^\circ = f(T)$ and $K_w = f(T)$ (all three in Part III of this work) became possible, corresponding to calorimetric data. Discrepancies have been established between the calorimetric and electrometric data by means of the comparison of the corresponding values. More detailed study of these discrepancies allowed deducing the value of standard entropy of ionization corresponding to calorimetric measurements. Knowing the calorimetric ΔH_{298}° and ΔS_{298}° , the numerical values of ΔH° , ΔS° , ΔG° and pK_w — for different temperature between 0–130°C — were calculated, based only on thermal measurements.

In our opinion the discrepancies between the results of these two types of measurements are not only due to the inadequacy of some equations, the appearance of the differences having an essential substratum.

2. New equations for the variation of heat capacity change of ionization and the apparent molal heat capacities of HCl, NaOH and NaCl. In order to obtain relations $\Delta C_p^\circ = f(T)$, the series of values of Eigen, Wicke and Ackermann relating to the apparent molal heat capacity (\bar{C}_p°) of hydrochloric acid [12], of sodium hydroxide [9] and of sodium chloride [11] just as the series of the heat capacity change for water ionization [9] were submitted to detailed mathematical analysis. The respective data are represented in Fig. 1. The approximation of the corresponding apparent molal heat capacity has been effectuated, in the first place, in order to obtain the relation $\Delta C_p^\circ = f(T)$ as exactly as possible on the basis of the identity from Fig. 1. Secondly, the calculation of different heat of dilution — HCl, NaOH and NaCl — is possible by knowing the apparent molal heat capacities and their variation with temperature [13]. Lately it has been found that the approximation of $\Delta C_p^\circ = f(T)$ resulted from the corresponding totalization of functions which represent the temperature variation of the apparent molal heat capacities is less exact than that obtained directly from the treatment of ΔC_p° data. It was not possible to effectuate an exact approximation in the whole 10–130°C temperature range, which might be made only for the smaller domain of temperature. The division of entire range of temperature has often been made around 60°C — which corresponds to the maximum values of ΔC_p° , $\bar{C}_{p\text{HCl}+\text{NaOH}}^\circ$ and of $\bar{C}_{p\text{NaCl}}^\circ$, thus forming the 10°–60°C and 60°–130°C temperature ranges. For this reason, approximately 140 relations were tested. Out of these thirty were treated statistically by the least square method. In this way three equations, being applicable for the 10°–60°C temperature range, were obtained for the heat capacity of ionization. The first is a hyperbolic one

$$\Delta C_p^\circ = -40.6 \cosh (6.0691 - 2039.64/T) \quad (4C)$$

$$s_1 = \pm 0.30; \quad |\Delta_{\max}| = 0.44; \quad s_2 = \pm 0.35$$

The second is a quadratic one,

$$\Delta C_p^\circ = -a + bT - cT^2 = -1311.93 + 7.64588T + 1.14951 \cdot 10^{-2}T^2 \quad (5C)$$

$$s_1 = \pm 0.46; \quad |\Delta_{\max}| = 0.59; \quad s_2 = \pm 0.49$$

while the third one is a combination of these

$$\Delta C_p^\circ = -26.39 \operatorname{ccsh} (6.0691 - 2039.64/T) + 0.35(-a + bT - cT^2) \quad (6C)$$

$$s_1 = \pm 0.12; \quad |\Delta_{\max}| = 0.14; \quad s_2 = \pm 0.21$$

This latter equation approximates the variation of the heat capacity of ionization in function of temperature with an average deviation, which is placed within the limits of experimental errors. After each equation referring to the heat capacity of ionization there are indicated, beside the average deviation of calculus (s_1 — based on the Gauss's criterion), the maximum difference ($|\Delta_{\max}|$) appeared between the calculated and experimental values, as well as the average deviation (s_2), which can be evaluated by the law of propagation of errors [7b, c] from the experimental (s) and the calculative (s_1) errors. The heat capacities are expressed in cal. mol.⁻¹K⁻¹. It is to be noted that eq. (5C) is also valid in the 60°–90°C temperature range. A linear relation, expressed by the equation (7C), exists in 90–130°C temperature range, while in the domain 60°–130°C a hyperbolic relation is given by equation (8C)

$$\Delta C_p^\circ = 0.3285 T - 68.03 \quad (7C)$$

$$s_1 = \pm 0.36; \quad |\Delta_{\max}| = 0.51; \quad s_2 = \pm 0.40$$

$$\Delta C_p^\circ = -40.6 \operatorname{cosh} \frac{1}{T^2} \left[2361.7 + \frac{13.0507}{T} \left| \left(\frac{1}{334.15} - \frac{1}{T} \right) \right| \right] \quad (8C)$$

$$s_1 = \pm 0.52; \quad |\Delta_{\max}| = 0.87; \quad s_2 = \pm 0.55$$

Through a proper combination of equations (5C) and (7C) is obtained the relation (9C) which is valid in the 60°–90°C temperature range, with a smaller value of calculative average deviation s_1 than those resulted from considering these equations separately.

$$\Delta C_p^\circ = -16.24 \operatorname{cosh} \frac{1}{T^2} \left[2361.7 + \frac{13.0507}{T} \left| \left(\frac{1}{334.15} - \frac{1}{T} \right) \right| \right] - 787.34 + 4.58753 T - 6.8971 \cdot 10^{-3}T^2 \quad (9C)$$

$$s_1 = \pm 0.25; \quad |\Delta_{\max}| = 0.34; \quad s_2 = \pm 0.30$$

In the computations an extradecimal has been retained in the values of the constants to safeguard against accumulation of rounding errors. The numerical values of the constants a , b and c from the relation (6C) are given in the identity (4C).

Table 1

**Equations Relating to the Temperature Dependence of the
Apparent Molal Heat Capacities**

The composition of electrolyte	Expressions used to fit \bar{C}_p° in the indicated temperature range	s_1 respectively $ \Delta_{\max} $ in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	The number of equation
NaCl	$-508.80 \pm 2.94509T - 4.4068 \cdot 10^{-3}T^2$ 10°–80°C	± 0.19 0.34	(10)
	$-321.50 \pm 1.82331T - 2.7283 \cdot 10^{-3}T^2$ 50°–130°C	± 0.31 0.43	(11)
NaCl + H ₂ O	$-491.26 \pm 2.94788T - 4.4110T^2$ 10°– 80°C	± 0.20 0.35	(12)
HCl	$0.2079T - 95.03$ 10°– 72.5°C	± 0.21 0.36	(13)
	$0.2391T - 61.12$ 72.5°–130°C	± 0.24 0.30	(14)
	$-\left[\exp(7.935 \cdot 10^{-3}T + 0.402) + \exp(6.396 - 1129.75/T)\right]$ 80°–130°C	± 0.11 0.17	(15)
NaOH	$-1837.78 \pm 11.23285T - 1.72852 \cdot 10^{-2}T^2$ 10°–60°C	± 0.09 0.09	(16)
	$-1777.47 \pm 10.83513T - 1.66313 \cdot 10^{-2}T^2$ 10°– 70°C	± 0.28 0.37	(17)
	$106.82 - 0.3625T$ 60°–130°C	± 0.25 0.31	(18)
NaOH + HCl	$-1814.64 \pm 10.66878T - 1.60282 \cdot 10^{-2}T^2$ 10°– 70°C	± 0.38 0.42	(19)
	$166.41 - 0.60029T$ 70°–130°C	± 0.16 0.22	(20)

Table 1 contains the various equations (10–20) that reproduce the variation with temperature of apparent molal heat capacities of NaCl, NaOH and HCl, as well as the corresponding variation of the sums: NaOH + HCl, NaCl + H₂O. In order to obtain the function $\Delta C_p^\circ = f(T)$, the 90°–130°C temperature range, beside the linear relation (eq. 7C) can also be deduced a quadratic one through the corresponding totalization of the equations (11), (14) and (18) from the Table 1. In this case is considered a linear dependence between the heat capacity of water and temperature.

From the mathematical treatment of the heat capacity data it follows that the heat capacity change of water ionization represents a complicated function with temperature, especially below 90°C. The most exact relation, in the 10°–60°C temperature range, is that obtained as the alge-

braic sum of a hyperbolic and quadratic expression. In the 60°–90°C temperature range the relation is quadratic, while above 90°C it is linear.

The deduced exact relations for the heat capacity of water ionization will be the starting-point in the computation of functions $\Delta H^\circ = f(T)$, $\Delta S^\circ = f(T)$, $\Delta G^\circ = f(T)$ and $K_w = f(T)$.

The author expresses sincere thanks to prof. dr. Ladislau Kékedy.

(Received October 2, 1971)

REFERENCES

1. H. T. Beans and E. T. Oakes, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 2116 (1920).
2. M. Eigen and L. De Maeyer, Proc. Roy. Soc. A **247**, 505 (1958).
3. H. L. Clever, J. Chem. Educ., **45**, 231 (1968).
4. A. A. Noyes, Y. Kato and R. B. Sosman, Z. phys. Chem., **73**, 20 (1910); Publications of the Carnegie Institution, **63**, 153, 193 (1907).
5. a) H. S. Harned and O. E. Schupp jr., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 3892 (1930); b) H. S. Harned and W. J. Hamer, Ibid., **55**, 2194 (1933); H. S. Harned and H. R. Copson, Ibid., **55**, 2206 (1933); c) H. S. Harned and G. E. Mannweiler, Ibid., **57**, 1873 (1935); d) H. S. Harned and I. G. Donelson, Ibid., **59**, 1280 (1937); e) H. S. Harned and C. G. Geary, Ibid., **59**, 2032 (1937).
6. H. S. Harned and R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc., **36**, 973 (1940).
7. A. G. Worthing and I. Geffner, *Prelucrarea datelor experimentale*, Editura Tehnică, București, 1959, p. 245.; b) T. Erdey Grúz and J. Proszk, *Fizikai-kémiai Praktikum*, I. Kötet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1965; c) P. D. Lark, B. R. Craven and Bosworth, *The Handling of Chemical Data*, Pergamon Press, Oxford, Edinburgh, 1968.
8. A. K. Covington, R. A. Robinson and R. G. Bates, J. Phys. Chem., **70**, 3820 (1966).
9. T. Ackermann, Z. Elektrochem., **62**, 411 (1958).
10. a) R. N. Goldberg and I. G. Hepler, J. Phys. Chem., **72**, 4654 (1968); b) C. E. Vanderzee and I. A. Swanson, J. Phys. Chem., **67**, 2851 (1963).
11. M. Eigen and E. Wicke, Z. Elektrochem., **55**, 354 (1951).
12. E. Wicke, M. Eigen and T. Ackermann, Z. phys. Chem., **N.F.1**, 340 (1954).
13. J. Grenthe, H. Ots and O. Ginstrop, Acta Chem. Scand., **24**, 1067 (1970).

VARIAȚIA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE DE BAZĂ ALE IONIZĂRII APEI ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (I)

Considerațiuni generale, capacitatea calorică

(R e z u m a t)

În vederea elucidării discrepantei existente între funcțiile termodinamice de bază ale ionizării apei obținute din măsurători termice respectiv electrometrice s-a făcut o analiză matematico-statistică a datelor din literatură referitoare la capacitatea calorică de ionizare a apei precum și la capacitatea calorică aparent molară a HCl, NaCl și NaOH, în domeniul de temperaturi 10°–130°C. Se redau în total 20 de ecuații noi pentru intervale de temperaturi 10°–60°C, 60°–90°C, 10°–90°C și 90°–130°C. Deviația medie de calcul (s_1) a acestora

se situează între $\pm 0,09 - 0,52$ cal. mol. $^{-1}$. K $^{-1}$, fiind deja comparabilă cu deviația medie a erorilor experimentale. Astfel pînă la 60°C capacitatea calorică de ionizare a apei este aproximată cel mai exact cu ajutorul unei relații obținute prin combinarea unei ecuații hiperbolice cu una parabolică, între 60°—90°C ecuația este pătratică iar peste 90°C aceasta devine liniară.

ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИОНИЗАЦИИ ВОДЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ (I)

Общие соображения, теплоёмкость

(Р е з ю м е)

Для выяснения несоответствия между основными термодинамическими функциями ионизации воды, полученными путём термических и электрометрических измерений, автор провёл математико-статистический анализ литературных данных, касающихся теплоёмкости ионизации воды, а также кажущейся молярной теплоёмкости HCl, NaCl и NaOH в температурной области 10°—130°C. Даются 20 новых уравнений для следующих температурных интервалов: 10°—60°C, 60°—90°C, 10°—90°C и 90°—130°C. Среднее их отклонение вычисления (s_1) находится между $\pm 0,09 - 0,52$ кал. моль $^{-1}$, K $^{-1}$ будучи уже сравнимо со средним отклонением экспериментальных ошибок. Так, до 60°C теплоёмкость ионизации воды аппроксимируется наиболее точно с помощью соотношения, полученного путём комбинирования гиперболического и квадратичного уравнения; между 60°—90°C уравнение является квадратичным, а свыше 90°C становится линейным.

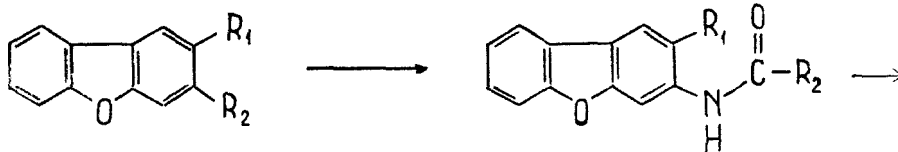
BENZOFURO-BENZOTHAZOLES (III)

2-Furyl-benzofuro-benzothiazoles

VALER FĂRCĂȘAN and STELIAN FLOREA

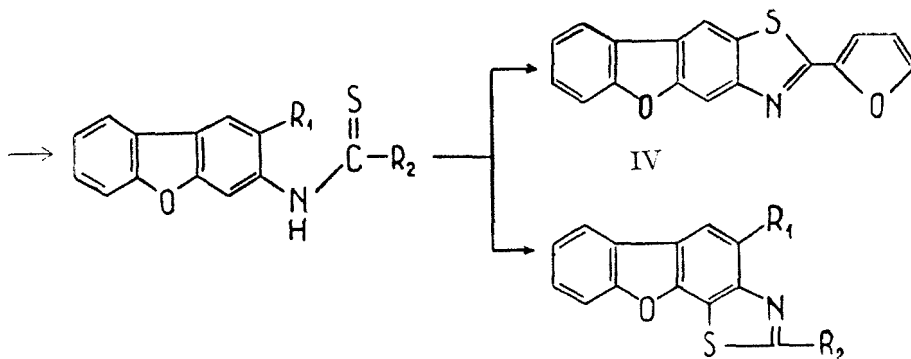
Carrying on our works [1, 2] in the benzofuro-benzothiazole systems, we are interested in preparing 2-furyl-derivatives of this series.

The starting point in our syntheses was the 3-amino-dibenzofuran (I), which was subjected to the reaction sequence as follows:



I: $R_1 = H; R_2 = NH_2$
 XII: $R_1 = Br; R_2 = NH_2$

II: $R_1 = H; R_2 = C_4H_3O$
 VIII: $R_1 = Br; R_2 = C_4H_3O$



III: $R_1 = H; R_2 = C_4H_3O$
 VI: $R_1 = H; R_2 = C_6H_5$
 IX: $R_1 = Br; R_2 = C_4H_3O$

V: $R_1 = H; R_2 = C_4H_3O$
 VII: $R_1 = H; R_2 = C_6H_5$
 X: $R_1 = Br; R_2 = C_4H_3O$
 XI: $R_1 = Br; R_2 = C_6H_5$

* Part II see [1].

The amine I was converted into the furoyl-derivative II. Treatment with phosphorous pentasulfide in anhydrous pyridine gave 3-thiofuroylamino-dibenzofuran (III), which was then cyclized by the Jacobson [3] procedure (oxidation with potassium ferricyanide). From the reaction product we isolated a pure substance.

The cyclization of III may afford two compounds, 2-furyl-benzofuro/2,3-f/benzothiazole (IV) or 2-benzofuro/2,3-g/benzothiazole (V).

In a preceding paper [1] we demonstrated that by the oxidation of 3-thiobenzoylamino-dibenzofuran (VI), the main product is 2-phenyl-benzofuro/2,3-g/benzothiazole (VII). This led us to suppose that the obtained 2-furyl-derivative is V.

In order to prove the above assertion, we prepared the 2-bromo-3-furoylamino-dibenzofuran (VIII) which was thionated to 2-bromo-3-thiofuroylamino-dibenzofuran (IX). The cyclization of IX was attempted by two methods, the Jacobson [3] and the Bunnett [4] procedures. In the first case the 2-furyl-4-bromo-benzofuro/2,3-g/benzothiazole (X) has been obtained, while in the second one the reaction was, unexpectedly, more complex and shall be considered extensively in another paper.

A comparison between the IR and UV spectra of substances V, IX and X afforded several data to support the angular structure of the oxidation product of III.

It is known [5, 6, 1] that the polycyclic heterocyclic derivatives containing a tetrasubstituted benzene ring, exhibit a characteristic band in the 800–860 cm^{-1} range if the two hydrogens are in ortho with respect to each other, as is the case for V, but not for IX or X; or the spectrum of V (Table 1) exhibits a sharp band at 810 cm^{-1} , which is absent in the spectra of both IX and X.

Table 1

IR spectra of V, IX and X in the range 300–900 cm^{-1}

Compound	$1/\lambda, \text{cm}^{-1}$			
2-Furyl-benzofuro/2,3-g/-benzothiazole (V)	810	850(w)	870	888
2-Bromo-3-thiofuroylamino-dibenzofuran (IX)	—	840(w)	850	870 885
2-Furyl-4-bromo-benzofuro/2,3-g/benzothiazole (X)	—	830(vw) 840(vw)	—	870 888

w = weak; vw = very weak

The UV spectra of substances V and X, recorded in the 250–400 nm range (Table 2) are similar, and the expected bathochromic shift induced by the presence of the bromine atom can be observed. These spectra are closely related to that of the corresponding phenylderivatives VII and XI [1].

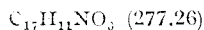
Table 2

UV spectra of V and X

Compound	λ nm ($\epsilon_{max} \times 10^3$)			
2-Furyl-benzofuro[2,3-g]- benzothiazole (V)	283.9	(15.2)	344.0	(34.4)
2-Furyl-4-bromo-benzofuro- [2,3-g]benzothiazole (X)	290.1	(18.4)	347.5	(28.2)

The results reported in this paper show that in the conditions of the Jacobson reaction, from the two positions (2 and 4) of the 3-thiofuroylamino-dibenzofuran (III) accessible for the attack of the sulphur, 4 is preferred.

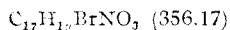
Experimental*. *3-Furoylamino-dibenzofuran (II)* To a solution of 1.5 g 3-amino-dibenzofuran (I) [2] in 10 ml dioxane and 1.5 ml pyridine, a solution of 1.2 g furoyl chloride in 5 ml dioxane was added under stirring and external cooling with water. The mixture was allowed to remain overnight at room temperature and then poured into diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered and washed with water. The crude product, 2.2 g (97%) was recrystallized from ethanol or xylene. White-yellow crystals m.p. 204–205°.



Calcd.: C 73.63 H 3.99 N 5.05

Found: C 74.1 H 3.8 N 5.1

2-Bromo-3-furoylamino-dibenzofuran (VIII) From 2 g 2-bromo-3-amino-dibenzofuran (XII) [7] under the conditions given for the preparation of II, 2.5 g (92.5%) crude VIII were obtained. Recrystallization from glacial acetic acid and toluene yielded white-yellow crystals m.p. 212–213°.

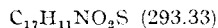


Calcd.: C 57.32 H 2.83 N 3.94

Found: C 57.1 H 2.9 N 3.9

3-Thiofuroylamino-dibenzofuran (III)

To a warm solution of 0.5 g II in 8 ml anhydrous pyridine, 0.5 g phosphorous pentasulfide were stepwise added, under stirring. The mixture was boiled for 90 minutes and then poured into 50 ml 60° warm water. The precipitate was filtered, dissolved in 8% warm sodium hydroxide, filtered and from this solution, III was precipitated with diluted hydrochloric acid. The 0.3 g (56.6%) crude product was recrystallized from ethanol. The yellow crystals melt at 161–162°.



Calcd.: N 4.77 S 10.93

Found: N 4.9 S 10.5

* The melting points, determined in capillaries, are uncorrected. The electronic spectra were recorded in chloroform on a "SPECORD" spectrophotometer. For recording the IR spectra a "UNICAM SP 200 G" spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets.

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

2-Bromo-3-thiofuoylamino-dibenzofuran (IX)

To a warm solution of 1.5 g VIII in 20 ml anhydrous pyridine, under stirring, 3 g phosphorous pentasulfide were stepwise added. The mixture was boiled for 90 minutes and then poured into 150 ml 60° warm water. The precipitate was filtered, dissolved in a solution of ethanol 10% potassium hydroxide (1:1), filtered and from the solution IX precipitated with diluted hydrochloric acid. The 0.95 g (60.5%) yellow crude product was recrystallized from glacial acid or xylene. M.p. 203–204°.

$C_{17}H_{10}BrNO_2S$ (372.24)

Calcd.: S 8.62

Found: S 8.3

2-Furyl-benzofuro[2,3-g]benzothiazole (V)

0.6 g III were dissolved in a solution of 10 ml ethanol, 8 ml water and 0.7 g potassium hydroxide. This solution, warmed at 45°, was added stepwise to a 45° warm solution of 1.5 g potassium ferricyanide in 6 ml water. The mixture was stirred at room temperature for 3 hours, then filtered and the precipitate washed with water. The 0.5 g (83.4%) crude product was recrystallized from isoamyl alcohol. White-yellow crystals, m.p. 187–188°.

$C_{17}H_9NO_2S$ (291.33)

Calcd.: C 70.08 H 3.11 N 4.80

Found: C 70.7 H 3.2 N 5.1

2-Furyl-4-bromo-benzofuro[2,3-g]benzothiazole (X)

Starting from 0.5 g IX under the conditions given for V, X was obtained. The crude product was warmed with a solution of 10 ml ethanol, 8 ml water and 0.7 g potassium hydroxide and filtered. The precipitate, 0.3 g (60%) was washed with water and recrystallized from glacial acetic acid. Yellow-cream crystals m.p. 228–229°.

$C_{17}H_8BrNO_2S$ (370.24)

Calcd.: N 3.79 S 8.66

Found: N 4.1 S 8.8

(Received October 12, 1971)

REFERENCES

1. V. Fărcășan and S. Florea, J. prakt. Chem., **312**, 1007 (1970).
2. V. Fărcășan and S. Florea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 63 (1970).
3. P. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges., **19**, 1067, 1811 (1886).
4. J. F. Bunnett and B. F. Hrutfiord, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1691 (1961).
5. P. Bassignana, C. Cogrossi and M. Gandino, Ann. Chimica, **53**, 747 (1963).
6. S. G. Fridman and D. K. Golub, Chim. Geterociklicheskih Soedinenij, **1966**, 247.
7. H. Gilman, G. E. Brown, W. G. Bywater and W. H. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2473 (1934).

BENZOFURO-BENZTIAZOLI (III)

2-Furil-benzofuro-benziazoli

(R e z u m a t)

Se prepară 2-furil-benzofuro-/2,3-g/benziazolul (V) și 2-furil-4-brom-benzofuro/2,3-g/benziazolul (X) din 3-tiofuroilamino-dibenzofuranii corespunzători (III și IX). Structura lui V este confirmată de datele furnizate de spectrele IR și UV.

БЕНЗОФУРО—БЕНЗТИАЗОЛЫ (III)

2-Фурил-бензофуру-бензтиазолы

(Р е з ю м е)

Получаются 2-фурил-бензофуру(2, 3-g)бензтиазол (V) и 2-фурил-4-бром-бензофуру(2,3g) бензтиазол (X) из соответствующих 3-тиофуруиламино-добензофуранов (III и IX). Структура вещества V подтверждена данными, доставленными ИК и УФ спектрами.

ACRIDONE (XLII*) SPECTRE U.V.

ILEANA GOIA și MARIA IONESCU

Analiza spectrelor de absorbție U.V. ale acridinelor [1] poate fi extinsă și asupra derivaților acridinici simetric sau asimetric substituiți și anume în cazul în care pe molecula de acridină substituită în poziția 9 cu clor se mai găsesc în inelele carbociclice substituenți cu efect conjugativ slab (clor, brom, iod). În aceste cazuri ei afectează atât tranzițiile 1L_a cât și tranzițiile 1L_b în funcție de poziția pe care o ocupă în moleculă, provocând o deplasare batocromă pronunțată a acestora ca și grupele cu efect conjugativ mai puternic. Dintre cele două benzi, banda a II-a (1L_b) continuă să rămână în acești derivați banda cea mai intensă, ca și în cazul acridinei.

Din tabelul 1 și diagrama 1, 2 reiese că substituenții din poziția 2 (clor, brom, iod) produc o deplasare destul de mare a benzii a II-a (1L_b), în timp ce banda I (1L_a) rămâne aproape pe loc, suferind doar o mică deplasare la iod derivat.

În cazul în care avem o substituție simetrică a moleculei de 9-clor-acridină, adică în pozițiile 2 și 7, deplasarea benzii a II-a (1L_b) este și mai evidentă, iodul cauzând chiar și o deplasare destul de mare a poziției benzii I (1L_a).

Introducerea halogenilor în pozițiile 4 și 5 ale moleculei va avea desigur o influență asupra tranzițiilor de-a lungul axei scurte, anume tranzițiile 1L_a . În moleculele studiate de noi, având în același timp substituenți și în pozițiile 2 și 7 — care afectează îndeosebi banda a II-a (1L_b) —, s-a observat de fapt o deplasare puternică batocromă atât a benzii I (1L_a) cât și a benzii a II-a (1L_b). Deplasarea benzii I (1L_a) este ceva mai accentuată pentru derivații care au bromul în pozițiile 4, 5 și clorul în pozițiile 2, 7, datorită situării atomului mai voluminos în apropierea axei scurte.

Derivații halogenați micști urmează după cum se vede aceeași regulă, însă deplasările observate se încadrează între cele două grupe de derivați halogenați cu același fel de atom de halogen.

* I. P.anea, I. Goia și M. Ionescu, Rev. Roumaine de Chimie, **16**, (1971) sub tipar.

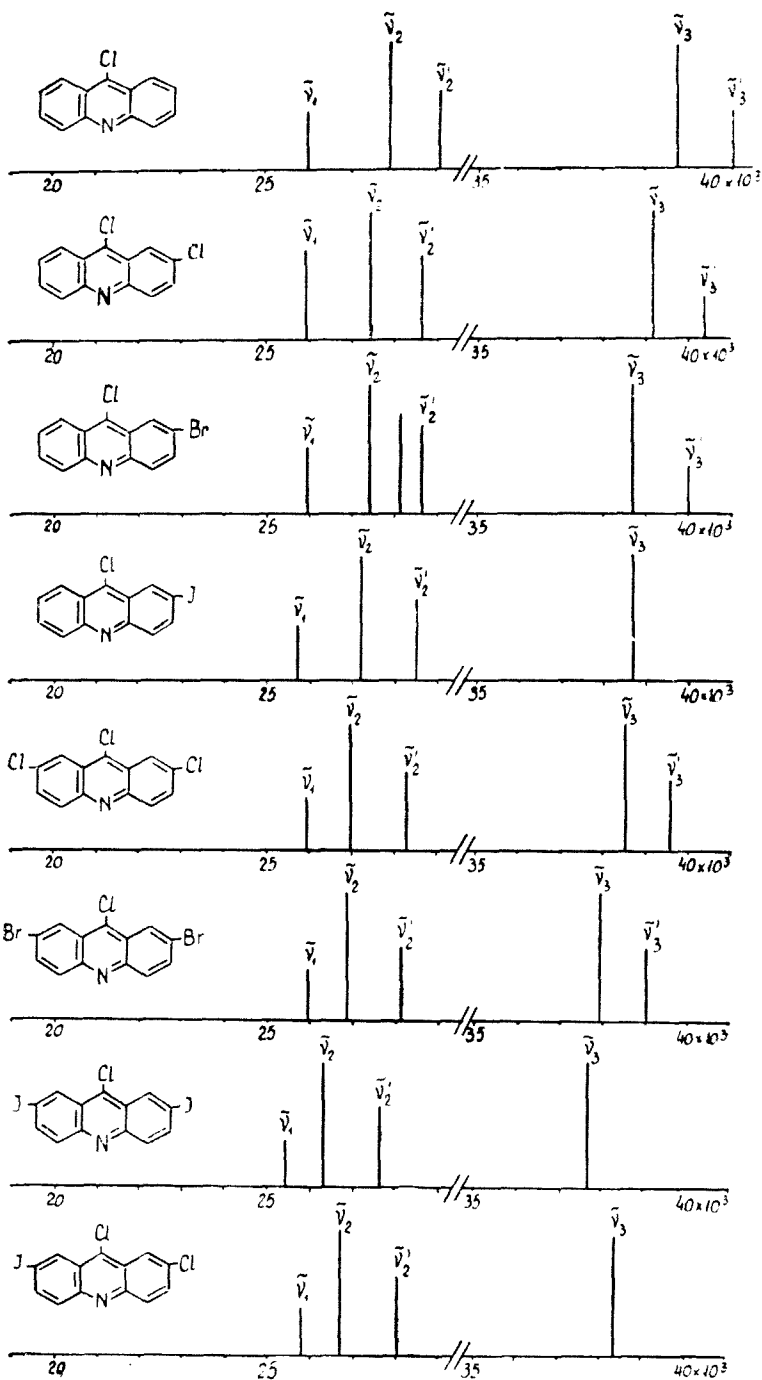


Diagrama 1. Maximele spectrelor U.V. 9-Cl-acridine-halogenate.

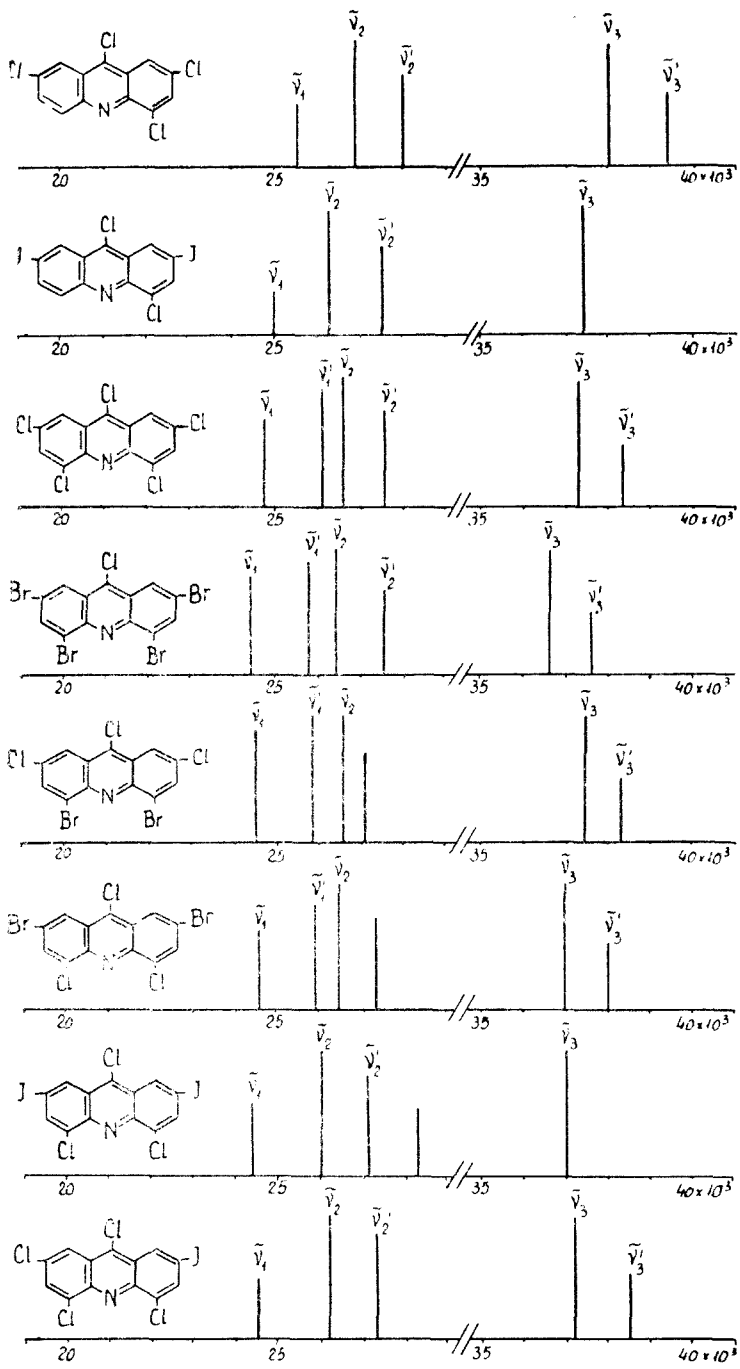
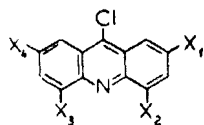


Diagrama 2. Maximale spectrelelor U.V. 9-Cl-acridine-halogenate.

Tabel 1



9-Cloraacridine-halogenate

Nr. crt.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Unit.	I(¹ L _a)			II(¹ L _b)			III(¹ B _b)			Benzi nciden- tificate	
						$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}'_1$	$\Delta(\bar{\nu}_{1H} - \bar{\nu}_{1X})$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}'_2$	$\Delta(\bar{\nu}_{2H} - \bar{\nu}_{2X})$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}'_3$	$\Delta(\bar{\nu}_{3H} - \bar{\nu}_{3X})$		
1	H	H	H	H	cm ⁻¹	25906	—	0	27817	29069	0	39682	40993	0	30581	
						nm	386	—	360,5	344	252	244	327			
2	Cl	H	H	H	cm ⁻¹	25906	—	0	27397	28571	-420	39137	40312	-545	31645	33444
						nm	386	—	365	350	255,5	248	316	299		
3	Br	H	H	H	cm ⁻¹	25869	—	-37	27397	28571	-420	38610	40000	-1002	28089	2865
						nm	386,5	—	365	350	258,5	250	356	3493		
4	I	H	H	H	cm ⁻¹	25706	—	-300	27210	28490	-607	38680	—	-1002		
						nm	389	—	367,5	351	258,5					
5	Cl	H	H	Cl	cm ⁻¹	25906	—	0	26954	28328	-863	38531	39605	-1151	29673	
						nm	386	—	371	353	359,5	252,5	337			
6	Br	H	H	Br	cm ⁻¹	25869	—	-37	26881	28169	-936	37950	39062	-1732		
						nm	386,5	—	372	355	263,5	256				
7	I	H	H	I	cm ⁻¹	25510	—	-396	26385	27664	-1432	37735	—	-1947	40983	
						nm	392	—	379	361,5	265	244				
8	Cl	H	H	I	cm ⁻¹	25706	—	-300	26666	28011	-1151	38314	—	-1368	29100	
						nm	389	—	375	357	261	340,5				
9	Cl	Cl	H	Cl	cm ⁻¹	25510	—	-396	26881	28011	-936	38022	39370	-1660	26954	29400
						nm	392	—	372	357	263	254	371	340,5		
10	I	Cl	H	I	cm ⁻¹	25000	—	-906	26246	27472	-1571	37382	—	-2300	28940	
						nm	400	—	381	364	267,5		345,5			
11	Cl	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	24752	26109	-1154	26595	27624	-1222	37313	38314	-2369	27472	
						nm	404	383	376	362	268	261	364			
12	Br	Br	Br	Br	cm ⁻¹	24449	25839	-1457	26385	27624	-1432	36630	37664	-3052	27100	34965
						nm	409	387	379	362	273	265,5	369	286		
13	Cl	Br	Br	Cl	cm ⁻¹	24570	25906	-1336	26595	—	-1222	37174	38314	-2508	27100	
						nm	407	386	376	—	269	261	369			
14	Br	Cl	Cl	Br	cm ⁻¹	24570	25906	-1336	26455	—	-1362	36950	38022	-2732	27322	28571
						nm	407	386	378	—	270,5	263	366	350		
15	I	Cl	Cl	I	cm ⁻¹	24390	—	-1516	26041	27173	-1776	37037	—	-2645	28328	
						nm	410	—	384	368	270	270	353			
16	I	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	24509	—	-1397	26246	27348	-1571	37244	38461	-2438	28490	
						nm	408	—	381	367	268,5	260	351			

Banda a III-a (1B_b) este considerabil (aproape dublu) deplasată batocrom la derivații tetra-substituiți față de derivații mono-, di- și tri-substituiți, reflectînd aportul adus de substituții din pozițiile 4 și 5 la tranziția 1B_b .

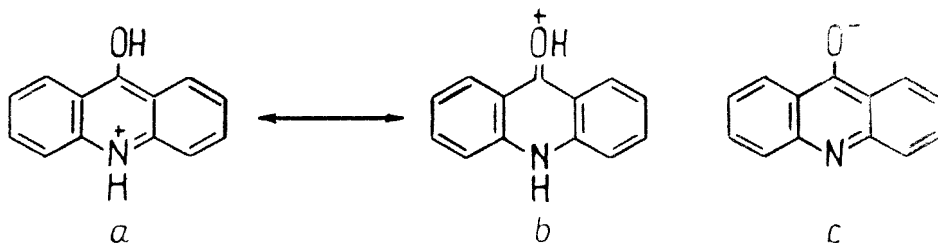
În privința aspectului benzilor I, II și III — după cum se observă în diagramă — derivații mono-, di-, tri- și tetra-halogenaiți prezintă o structură vibrațională ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) a benzii a II-a (1L_b) precum și a benzii a III-a (1B_b), în afara derivaților iodurați unitar și miești a căror bandă a III-a (1B_b) nu are o structură vibrațională; intensitatea benzii I (1L_a) în raport cu cea a benzii a II-a (1L_b) scade pe măsura trecerii de la $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

În cazul derivaților acridinici unitar tetrahalogenaiți (clor sau brom) sau miești tetrahalogenaiți (clor + brom) apare și structura vibrațională a benzii I (1L_a , $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$), ca urmare a efectului mai pronunțat pe care îl au halogenii din pozițiile 4, 5 asupra tranzițiilor $\pi - \pi^*$ de-a lungul axei scurte, iar dacă raportăm intensitățile benzilor I (1L_a) față de cele ale benzilor II (1L_b) valorile sînt mult mai apropiate.

Derivații miești di- și tetra-substituiți (clor + iod) nu posedă o structură vibrațională a benzii I (1L_a) ci numai pentru banda a II-a (1L_b), precum și o intensitate mult mai mare a acesteia, relevînd astfel că atomii de iod din pozițiile 2 și 7 ale moleculei afectează într-adevăr mai mult tranzițiile de-a lungul axei lungi 1L_b , decît afectează atomii de clor din pozițiile 4 și 5 tranzițiile de-a lungul axei scurte 1L_a .

Prin urmare ocuparea pozițiilor 2 și 7 în molecula de 9-clor acridină, de către halogeni, are o influență îndeosebi asupra tranzițiilor 1L_b și 1B_b . Cînd ei sînt însă prezenți și în pozițiile 4 și 5 ale moleculei, acțiunea lor asupra acestora este mărită și apare în același timp un efect batocrom și asupra benzii I (1L_a), de același ordin de mărime ca cel produs asupra benzii a II-a (1L_b).

Trecînd acum la studiul spectrelor de absorbție ale acridonei, amintim că H. K o k u b u n constată, în lucrarea sa [2], că spre deosebire de spectrele de absorbție obținute în solvenți neutri, cele obținute în soluții acide sau alcaline ar prezenta acridona sub forma ionilor a, b și c.

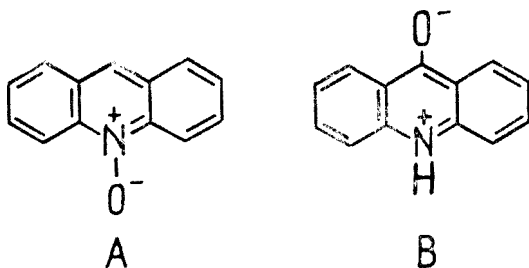


Benzile de absorbție ale acridonei, atît prin protonare cît și prin disociere, suferă o deplasare batocromă față de cele ale moleculei neutre, după cum se poate vedea din tabelul 2, cea mai pronunțată deplasare fiind în cazul benzii a II-a (1L_b , $\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$).

Tabel 2

Solvent	Unit.	I (1L_a)		II (1L_b)	
benzen	cm ⁻¹	27850	27850		
	nm.	387	361		
H ₂ SO ₄ conc.	cm ⁻¹	23750	24000	29700	31000
	nm.	421	416	336	322
EtOH + NaOH	cm ⁻¹	23100	24400	29300	30700
	nm	433	409	341	326
EtOH	cm ⁻¹	25100	26400	33800	32500
	nm	398	379	295	307

Dacă se ia în considerare și posibilitatea existenței acridonei sub forma betainică B, atunci ea poate fi privită ca un derivat acridinic, și spectrele ei de absorbție pot fi încadrate în seria spectrelor de absorbție electronice



ale acridin derivaților, putîndu-se face astfel unele aprecieri asupra naturii benzilor de absorbție (Fig. 1).

În urma studierii spectrelor de fluorescență și absorbție, se desprinde ca un aspect general faptul că maximele de absorbție ale acridonei din regiunea lungimilor de undă mari, deci tranzițiile $\pi - \pi^*{}^1L_a$ (banda I), ies în evidență și prezintă o structură vibrațională.

După părerea noastră deplasarea batocromă a benzii I (1L_a) și intensitatea ei mare față de banda a II-a (1L_b) în acridonă în raport cu acridina aproprie spectrul de absorbție al acridonei mai mult de cel al acridin-N-oxidului [1], în care banda I (1L_a) este cea mai intensă din această regiune și prezintă o structură bine evidențiată.

De fapt, efectul oxigenului din poziția a 9-a a moleculei de acridonă asupra electronilor neparticipanți ai azotului din ciclu este asemănător întrucîtva celui exercitat de oxigenul din poziția 10 în acridin-N-oxid (formulele B, A).

Spectrele electronice de absorbție ale acridonelor sînt caracterizate prin trei grupuri de benzi și anume: primul grup, care cuprinde tranzițiile 1L_a , acoperă domeniul de frecvență 25.000–34.000 cm⁻¹, al doilea grup al tranzițiilor 1L_b — domeniul de frecvență 34.000–37.000 cm⁻¹ și al

treilea, care cuprinde tranzițiile 1B_b din domeniul de frecvență 37.000—40.000 cm^{-1} .

După cum se desprinde din tabelul 3 și diagrama 3, 4, acridonele halogenate prezintă o structură vibrațională a benzii I de absorbție (1L_a , cea mai intensă din această regiune) de trei tranziții: $0-0(\bar{\nu}_1)$; $0-1(\bar{\nu}_1')$ și $0-2(\bar{\nu}_1'')$ pentru derivații mono-, di- și trihalogenați și două tranziții $0-0(\bar{\nu}_1)$ și $0-1(\bar{\nu}_1')$ pentru derivații tetra-halogenati. Intensitatea tranzițiilor descrește în ordinea $0-0 > 0-1 > 0-2$, cu excepția di-halogen derivaților, la care tranziția a doua $0-1(\bar{\nu}_1')$ este cea mai intensă.

În derivații acridonici halogenați unitar (clor, brom, iod) sau mixt (clor + brom și clor + iod) halogenii manifestă un efect batocrom asupra maximelor de absorbție ale acridonei ca și în cazul 9-clor acridinelor halogenate, pozițiile substituente din inelele carbociclice și deci pozițiile față de cele două axe reciproce perpendiculare ale moleculei fiind identice.

Deplasările batocrome ale benzilor a II-a (1L_b) și a III-a (1B_b) ale derivaților halogenați acridonici sînt în general mai mari în raport cu cele ale benzii I (1L_a). Totodată raportul batocrom (dublu) la tranziția 1B_b în seria derivaților tetrahalogenați se păstrează întocmai ca și în cazul acridinelor corespunzătoare. Un efect invers însă decît cel observat la aceste acridine se manifestă la derivații tetrahalogenați acridonici, și anume deplasarea batocromă a benzii I (1L_a) și a benzii a II-a (1L_b) este mai mică decît în cazul derivaților mono- și di-halogenati. Astfel, stabilizarea structurii polare a amfionului B prin interacțiunea electronică a halogenilor așezați în para față de azot [3] — cazul mono- și di-halogen acridonelor — pare să fie mai mare.

Mult mai sensibilă la efectul halogenului este banda care în acridonă apare doar ca o inflexiune pe partea dinspre frecvențe mai mici a benzii celei mai intense din spectru, anume banda a III-a (${}^1B_b - \bar{\nu}_4$). După cum se vede din fig. 2 unde este reprezentată schematic regiunea benzii a III-a

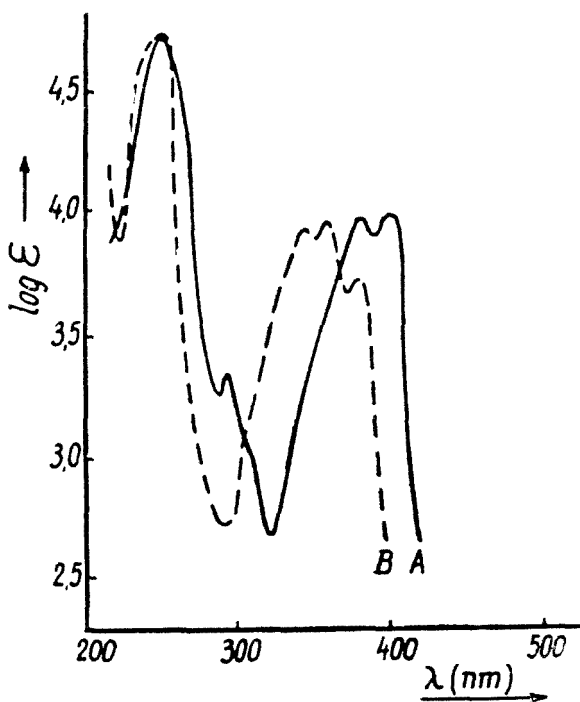
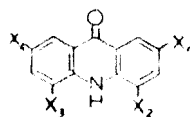


Fig. 1. Spectrul de absorbție al acridonei (A) și al 9-metoxiacridinei (B) în metanol.



Acridone-halogenate

Nr. crt.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Unit.	I (¹ L _a)				II (¹ L _b ?)			III (¹ B _b)		Benzi neidentificate			
						$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}'_1$	$\bar{\nu}''_1$	$\Delta(\bar{\nu}_{1II} - \bar{\nu}_{1X})$	$\bar{\nu}_2$	$\Delta(\bar{\nu}_{2II} - \bar{\nu}_{2X})$	$\bar{\nu}_2?$	$\bar{\nu}_4$	$\Delta(\bar{\nu}_{4II} - \bar{\nu}_{4X})$				
1*	H	H	H	H	II	cm ⁻¹	25125	26315	27548	0	34013	0	37037	40000	0	32773	38314	39370
						nm	398,5	380	363	--	294	270	250	307	261	254		
2	Cl	H	H	H	H	cm ⁻¹	24630	25840	26954	-495	33477	-536	36765	39762	-238	32051	37878	38850
						nm	406	387	371		299,5	272	251,5	312	264	257,5		
3	Br	H	H	H	H	cm ⁻¹	24630	25840	27027	-495	33333	-680	36565	39682	-318	31968	37850	38751
						nm	406	387	370		300	273,5	252	313	265,5	258		
4	I	H	H	H	H	cm ⁻¹	24630	25840	26525	-495	33112	-901	36101	39605	-395	31746	38800	
						nm	406	387	377		302	277	252,5	315	263,5			
5	Cl	H	H	Cl	Cl	cm ⁻¹	24510	25510	26525	-615	32787	-1226	36036	39920	-80	31545	36900	37878
						nm	408	392	377		305	277,5	250,5	317	271	264		
6	Br	H	H	Br	Br	cm ⁻¹	24271	25445	26596	-854	32573	-1440	35587	39762	-238	31250	36496	37594
						nm	412	393	376		307	281	251,5	320	274	266		
7	I	H	H	I	I	cm ⁻¹	24096	25316	26525	-1029	32253	-1755	34722	39455	-545	30959	37878	
						nm	415	395	377		310	288	253,5	323	264			
8	Cl	H	H	I	I	cm ⁻¹	24213	25380	26525	-912	32573	-1440	35335	39682	-318	31348	36231	37735
						nm	413	394	377		307	283	252	319	276	265		
9	Cl	Cl	H	Cl	Cl	cm ⁻¹	24331	25480	26525	-794	32894	-1119	35774	39605	-395	31746	36855	38022
						nm	411	392,5	377		304	279,5	252,5	315	271,5	263		
10	I	Cl	H	I	I	cm ⁻¹	24213	25316	26525	-912	32467	-1546	34722	39062	-938	31152		
						nm	413	395	377		308	288	256	321				
11	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	24691	25445	--	-434	33003	-1010	35211	39215	-785	31645	36496	
						nm	405	393			303	284	255	316	274			
12	Br	Br	Br	Br	Br	cm ⁻¹	24510	25316	--	-615	32787	-1226	34722	38022	-1978	31446	35971	
						nm	408	395			305	288	263	318	278			
13	Cl	Br	Br	Cl	Cl	cm ⁻¹	24594	25445	--	-531	33003	-1010	35087	38461	-1539	31545	36496	
						nm	407,5	393			303	285	260	317	274			
14	Br	Cl	Cl	Br	Br	cm ⁻¹	24630	25575	--	-495	32894	-1119	35025	38610	-1390	31545	36200	
						nm	406	391			304	285,5	259	317	276,5			
15	I	Cl	Cl	I	I	cm ⁻¹	24600	25380	--	-525	32573	-1440	34424	38610	-1390	31056		
						nm	407,5	394			307	290,5	259	322				
16	I	Cl	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	24630	25445	--	-495	32787	-1226	34722	38910	-1090	31446	35180	
						nm	406	393			305	288	257	318	284,5			

* Spectrul electronic a fost înregistrat și în literatură: [15]-[19], [2].

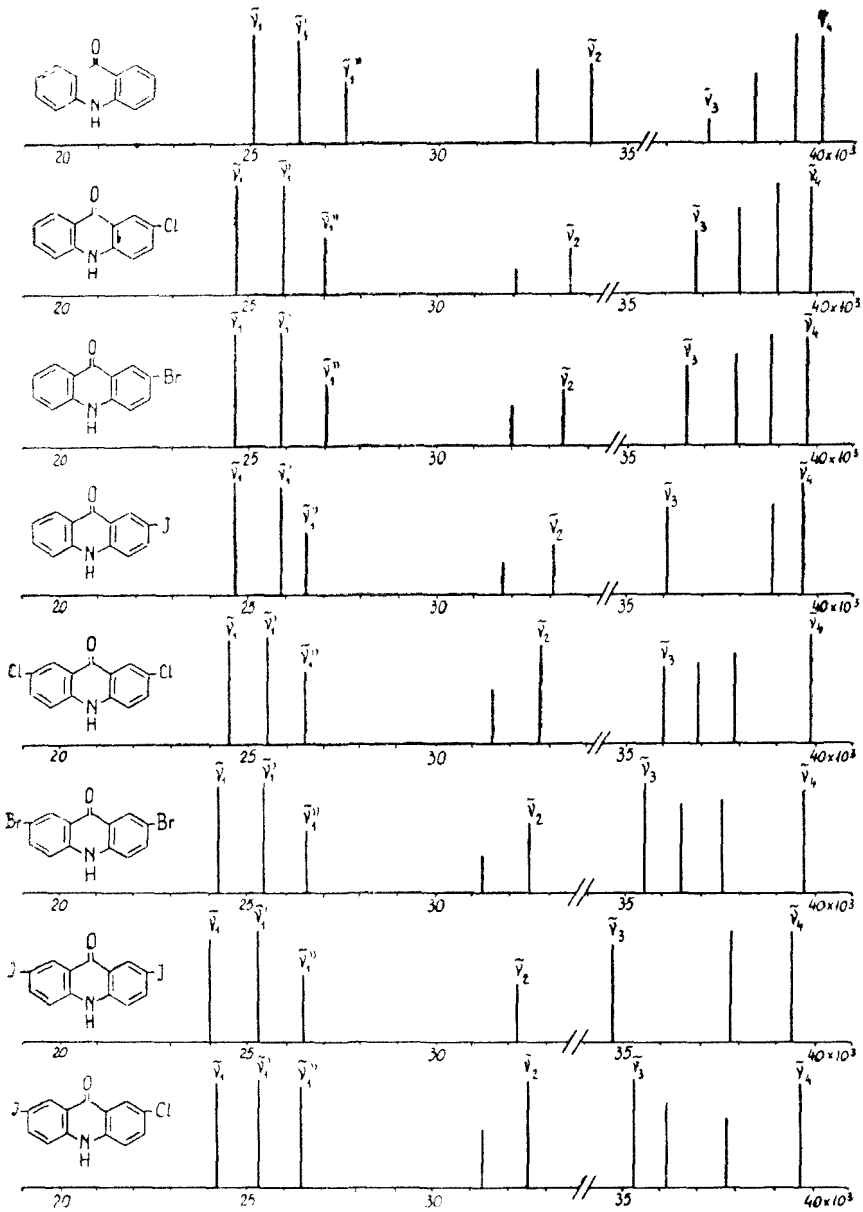


Diagrama 3. Maximele spectrelor U.V. Acridone-halogenate.

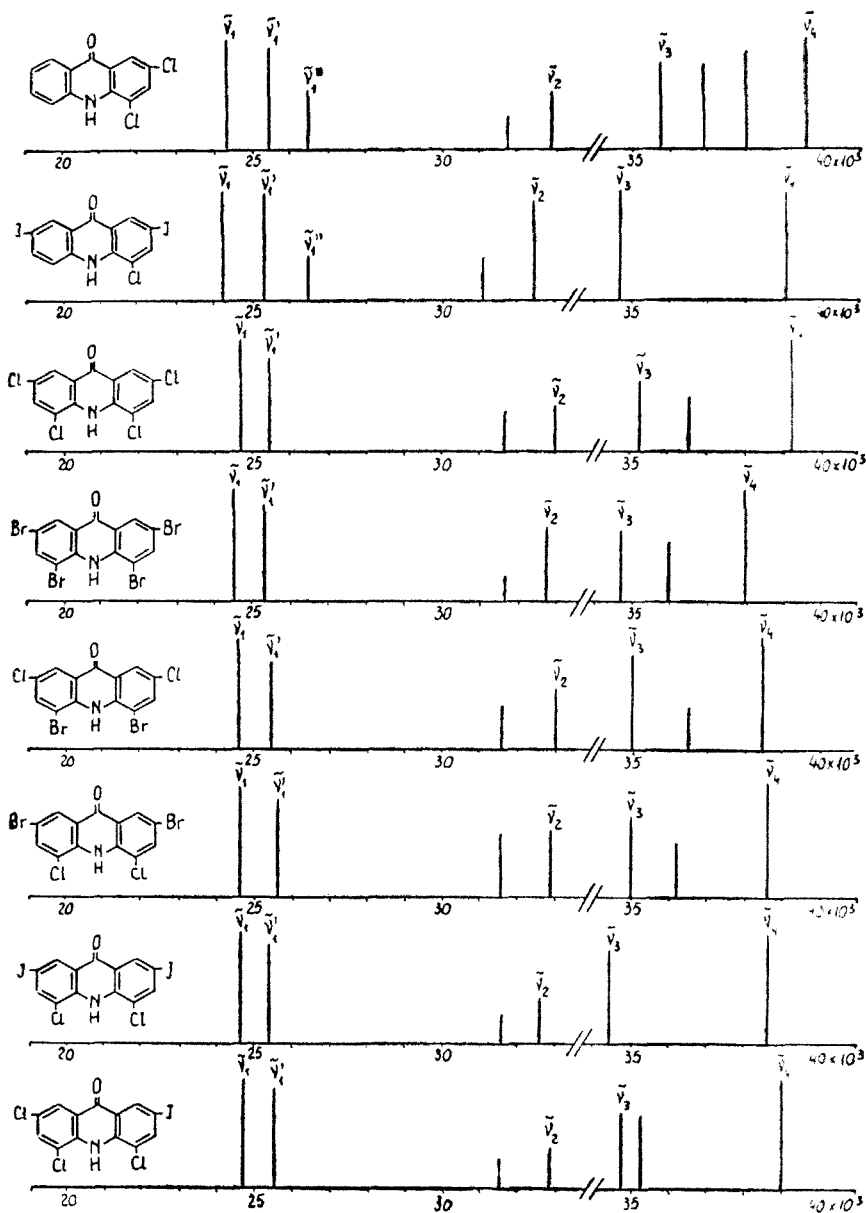


Diagrama 4. Maximele spectrelor U.V. Acridone-halogenate.

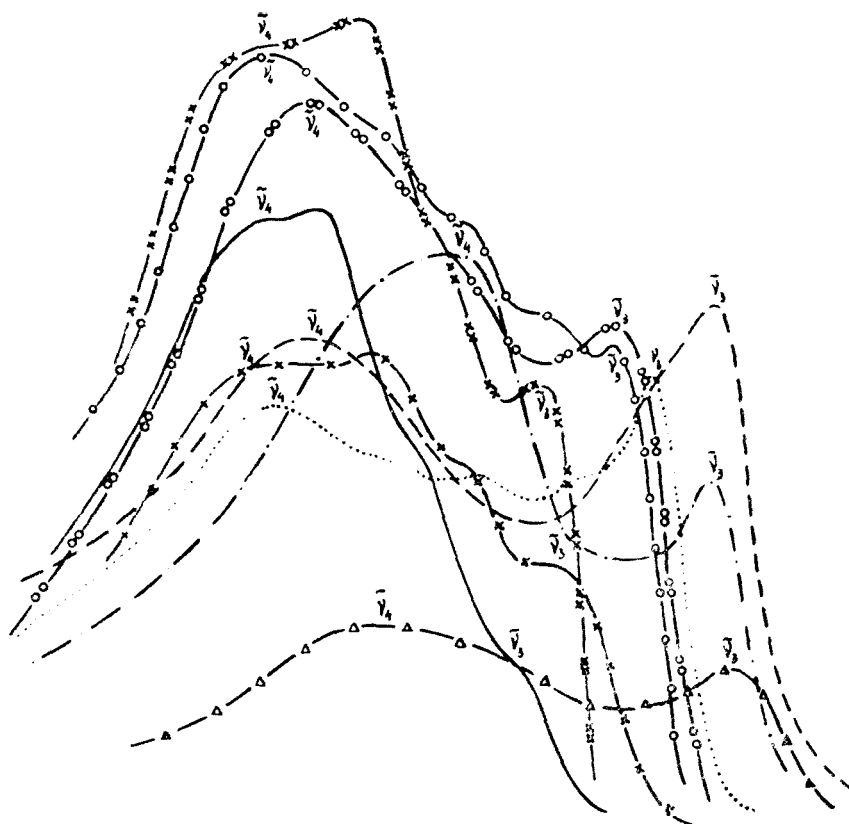


Fig. 2. Variația benzii ν_3 și ν_4 . (— acridona, — x — 2-clor-acridona — xx — 2-brom-acridona, — 0 0 — 2-iodacridona, — 0 — 2,7-dicloracridona, 2,7-dibromacridona, - - - 2,7-diiodacridona, — — 2,4,5,7-tetrabromacridona, — Δ — 2,7-diiod-4,5-diclor-acridona).

(1B_b) (ν_4), banda de absorbție ν_3 se conturează tot mai precis ca o bandă de sine stătătoare, pe măsură ce crește numărul atomilor de halogen din moleculă și se trece de la clor spre iod, ajungând chiar să depășească în intensitate banda a III-a (1B_b) — cazul di-iod acridonei.

Ca o generalizare a datelor acestui studiu spectral, se poate spune că halogen-acridinele și halogen-acridonele au spectrele electronice bine individualizate, iar schimbările structurale care au loc prin substituție, în funcție de pozițiile ocupate în moleculă precum și de acumularea de halogeni, sînt reflectate în schimbări ale pozițiilor și intensităților maximelor de absorbție.

Partea experimentală*A. Sintetică.*

9-Clor-acridine-halogenate.

9-Clor-acridina pt. 122° [4]; 2,9-Dicloracridina pt: 147° [5]; 9-Clor-2-brom-acridina pt: 135° [6]; 9-Clor-2-iod-acridina pt: 116° [7]; 2,7-9-Triclor-acridina pt: 204° [5]; 9-Clor-2,7-dibrom-acridina pt: 219° [8]; 9-Clor-2,7-diiod-acridina pt: 224° [7]; 2,9-Diclor-7-iod-acridina pt: 226° [7]; 2,4,7,9-Tetra-clor-acridina- pt: 191° [7]; 4,9-Diclor-2,7-diiod-acridina pt: 211° [7]; 2,4,5,7,9-Penta-clor-acridina pt: 196° [9]; 9-Clor-2,4,5,7-tetrabrom-acridina pt: 255° [8]; 2,7,9-Triclor-4,5-dibrom-acridina pt: 218° [6]; 4,5,9-Triclor-2,7,dibrom-acridina pt: 212° [6]; 4,5,9-Triclor-2,7-diiod-acridina pt: 256° [7]; 4,5,7,9-Tetraclor-2-iod-acridina pt: 215° [7].

Aeridone-halogenate.

Aeridona pt: 354° [10]; 2-Clor-acridona pt: 380° [11]; 2-Brom-acridona pt: 360° [12]; 2-Iod-acridona pt: 365° [7]; 2,7-Diclor-acridona pt: 434° [13]; 2,7-Dibrom-acridona pt: 438° [8]; 2,7-Diiod-acridona pt: 438° [7]; 2-Clor-7-iod-acridona pt 405° [7]; 2,4,7-Triclor-acridona pt: 412° [7]; 2,7-Diiod-4-clor-acridona pt: 367° [7]; 2,4,5,7-Tetraclor aeridona pt: 254° [9]; 2,4,5,7-Tetra-brom aeridona pt: 308° [8]; 2,7-Diclor-4,5-dibrom-acridona pt: 292° [6]; 2,7-Diiod-4,5-diclor-acridona pt: 293° [14]; 2-Iod-4,5,7-Triclor-acridona pt: 262° [14]; 2,7-Dibrom-4,5-diclor-acridona pt: 273 [6].

B. Partea spectrală

Spectrele electronice de absorbție au fost efectuate în soluție metanolică, majoritatea în concentrație molară de 10^{-4} , cu spectrofotometru Beckman DK-2A.

Notă. Tabelele 1 și 3 cuprind maximele de absorbție ale spectrelor electronice și au fost notate cu 5 numai maximele atribuite (împărțite în grupe care se datorează aceluiași gen de tranziții). Diagramele reprezintă valorile extincției maximele de absorbție împărțite în două grupe de concentrații molare diferite (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.

(Intat în redacție la 30 octombrie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Goia și M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, **16** (2), 65 (1971).
2. H. Kokubun, Z. Elektrochem., **62**, 599 (1958).
3. V. Baliah și M. Uma, Naturwiss., **45**, 512 (1958).
4. A. Albert și R. Ritchie, Organic Syntheses, **22**, 5. (1945).
5. M. Ionescu, H. Mantsch și I. Goia, Studii și Cercet. Chim. (Cluj), **12**, 135 (1961).
6. M. Ionescu și D. Postescu, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, **1**, 73, (1966).
7. I. Goia și M. Ionescu, Rev. Roumaine de Chim., **15** 1233 (1970).
8. K. M. Acheson și M. I. T. Robinson, J. Chem. Soc., **1953**, 232.
9. M. Ionescu, I. Goia și I. Felméri, Studii și Cercet. Chim. (Cluj), **8**, 351 (1957).
10. *Organic Syntheses Coll.*, Vol. **2**, ed. a 5-a p. 15.
11. F. Villmann și C. Wagner, Liebigs Ann. Chem., **371**, 388 (1909).
12. F. Villmann și R. Maag, Ber. dtsh. chem. Ges., **39**, 1664 (1906).
13. M. Ionescu și I. Goia, Studii și Cercet. Chim. (Cluj), **10**, 335 (1959).
14. M. Ionescu, I. Goia și M. Vlăsa, Rev. Roumaine Chim., **15**, 1785 (1970).
15. A. Albert și L. N. Short, J. Chem. Soc., **1945**, 760.
16. V. Zanker și W. Schmid, Chem. Ber., **92**, 615 (1959).
17. V. Zanker și A. Wittwer, Z. phys. Chem. (Frankfurt), **24**, 183 (1960).
18. R. D. Brown și F. N. Lahey, Aust. J. Sci. Res. A, **3**, 593 (1950).
19. K. M. Acheson, J. Chem. Soc., **1954**, 3240, 3742.

АКРИДОНЫ (XLII) УФ СПЕКТРЫ

(Резюме)

Проведено исследование электронных спектров замещённых 9-хлор-акридинов и в карбоциклических кольцах с галогеном (хлор, бром, йод), а также подобно галоидированных акридонов. Авторы уточнили положения различных абсорбционных полос и высказали своё мнение об их природе (переходы $\pi - \pi^*$, 1L_a , 1L_b , 1B_b) и о взаимодействии заместитель-ядро.

ACRIDONES (XLII) SPECTRES U.V.

(Résumé)

Les auteurs ont effectué une étude sur les spectres électroniques des 9-chlore-acridines substituées et dans les anneaux carbo-cycliques à halogène (chlore, brome, iode) ainsi que des acridones pareillement halogénés. Dans ces recherches on a précisé les positions des différentes bandes d'absorption et l'on a donné des appréciations sur la nature de celles-ci (transitions $\pi - \pi^*$, 1L_a , 1L_b , 1B_b) et sur l'interaction du substitut-noyau.

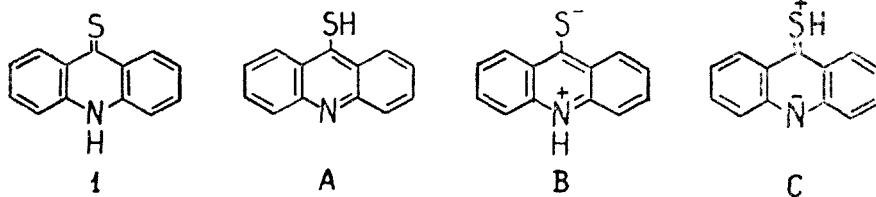
ACRIDONE (XLIII*) TIOACRIDONE, SPECTRE U. V.

ILEANA GOIA și MARIA IONESCU

Analogul cu sulf al acridonei, tioacridona, precum și derivații ei halogenați, prezintă în soluție alcoolică spectre de absorbție bine individualizate, dar ceva mai bogate în maxime de absorbție decât cele ale acridonelor [1].

Efectul conjugativ al substituenților în general deplasează absorbțiile provocate de tranzițiile $\pi - \pi^*$ ale moleculelor spre lungimi de undă mai mari datorită reducerii intervalului de energie dintre orbitatul π cel mai înalt, ocupat, și orbitatul π cel mai coborât, neocupat [2]. Aceste deplasări sînt mult mai marcante în spectrele compușilor heteroaromatici conținînd un substituent conjugat cu nucleul. Astfel, comparînd acridina cu acridona și tioacridona, se constată că substituentul sulf provoacă o deplasare batocromă mai puternică a maximelor de absorbție decât substituentul oxigen, acțiune care se manifestă asupra primei tranziții 1L_a în comparație cu acridina. Acridina are prima absorbție datorită tranziției $\pi - \pi^*$ 1L_a la 378 nm, acridona la 398,5 nm și tioacridona la 480 nm. Dacă mai adăugăm la această serie și 9-amino-acridina a cărei azot aminic exociclic se conjugă cu nucleul și care are maximum benzii a I-a (1L_a) la 427 nm, constatăm că deplasarea acestei benzi în funcție de substituentul din 9 scade în ordinea $S > N > O > H$.

Compararea spectrelor electronice ale tioacridonei și ale derivaților ei N- și S-metilați duce la concluzia că spectrul tioacridonei, asemănîndu-se mai mult cu cel al N-metil derivatului, ea poate fi considerată mai degrabă ca o amidă vinilogă decât ca o marcapto-acridină, deoarece structura I este stabilizată mai puternic prin contribuția formei dipolare B, decât structura A prin forma dipolară C [3].



* I. Goia și M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, 17 (1) (1972)

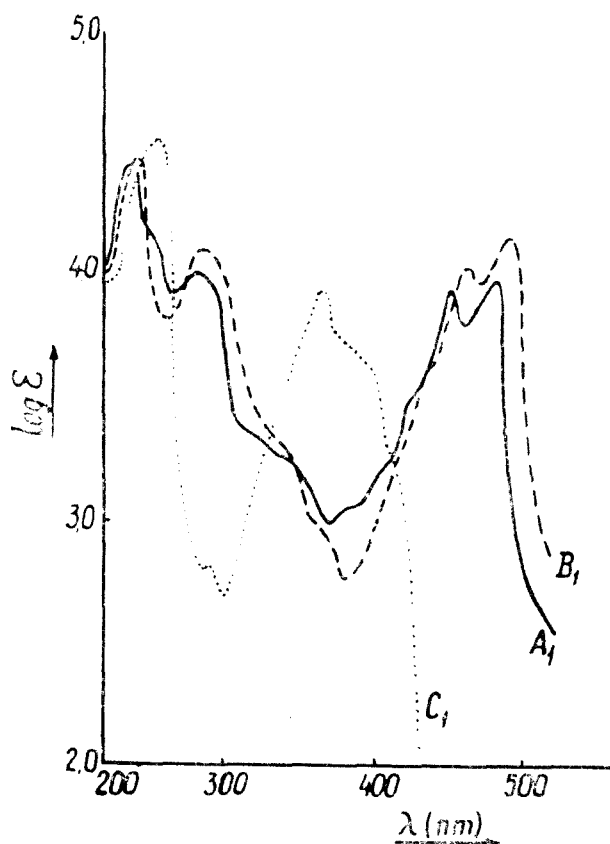


Fig. 1. Spectrul de absorbție al tioacridonei (A₁), N-metil-tioacridonei (B₁) și S-metilaacridinei (C₁).

prezintă două benzi $\tilde{\nu}_2$ și $\tilde{\nu}_3$ dintre care banda $\tilde{\nu}_2$ pare să fie tranziția 1L_b . Banda $\tilde{\nu}_3$ a tioacridonei, ca și cea a acridonei, pare foarte sensibilă la substituțiile în inelele benzenoide. Grupa a treia din domeniul 38.000–42.000 cm^{-1} cuprinde tranzițiile $\pi - \pi^* {}^1B_b$ ($\tilde{\nu}_4$) (banda a III-a).

După cum se poate observa în tabelul I și diagramele 1, 2, deplasarea batocromă a benzii I (1L_a) crește de la $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, cea mai mare deplasare fiind în cazul iod-derivaților. Dacă privim comparativ derivații mono-halogenati la C₂, deplasarea batocromă este cam de același ordin de mărime pentru toți trei halogenii (clor, brom, iod). În cazul derivaților di-halogenati la C_{2,7} deplasarea batocromă crește în ordinea $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. În substituția cu halogen (clor, brom, iod) simetrică C_{2,4,5,7}, unitar și mixtă, deplasarea batocromă este de același ordin de mărime ca pentru diclor derivat atunci când clorul este situat în pozițiile 4 și 5 (deci pentru tetraclor-, 2,7-dibrom-4,5-diclor- și 2,7-diiod-4,5-diclor-tioacridona) dar mai mare

Tioacridona posedă astfel o structură similară acridonei. Fig. 1.

Dacă se ia în considerare tioacridona și sub aspectul structurii B care, admitând că în stare excitată ar avea contribuție mai mare, spectrele ei electronice pot fi încadrate într-o anumită măsură în seria grupelor de tranziții discutate la acridone, 1L_a , 1L_b , 1B_b [1].

Tioacridona precum și derivații ei halogenati prezintă trei grupe de absorbție caracteristice. Din grupa întâi fac parte tranzițiile $\pi - \pi^* {}^1L_a$ ($\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}'_1$, $\tilde{\nu}''_1$) (banda I) prezentând o structură fină de trei benzi bine evidențiate în domeniul frecvențelor mai mici, 20.000–21.000 cm^{-1} . Grupa a doua în domeniul 31.000–38.000 cm^{-1} , în care s-ar încadra tranzițiile $\pi - \pi^* {}^1L_b$ (banda a II-a), asemănătoare cu cele ale acridonei,

în cazul cînd la $C_{4,5}$ se găsește bromul (deci tetrabrom- și 2,7-diclor-4,5-dibrom-tioacridona), ceea ce arată influența acestui halogen asupra tranzițiilor de-a lungul axei scurte lîngă care este situat.

La toți derivații tranziția întii ($\tilde{\nu}_1$) din grupul tranziției 1L_a (banda a I-a) este cea mai intensă, urmînd în ordine descrescătoare tranzițiile $\tilde{\nu}'_1$ și $\tilde{\nu}_1'$.

Benzile de absorbție din grupa a doua, unde s-ar încadra banda a II-a (1L_b , $\tilde{\nu}_2$), prezintă o deplasare batocromă în toate cazurile de substituție $C_{2,7}$ în ordinea $Cl < Br < I$ care este mult mai pregnantă decît deplasarea observată în cazul benzii I (1L_a), deci iodul influențează în măsură mai mare tranziția de-a lungul axei lungi. Acest efect se observă și dacă comparăm intensitățile acestor benzi cu cele ale benzii I (1L_a , $\tilde{\nu}_1$); și anume în cazul iodderivaților (unitari și micști), precum și în cazul tetrabromderivatului banda a II-a (1L_b , $\tilde{\nu}_2$) este mai intensă decît banda I (1L_a , $\tilde{\nu}_1$).

Maximele grupei a treia, banda a III-a (1B_n) sînt și ele deplasate în ordinea $Cl < Br < I$, cea mai puternică deplasare fiind în cazul tetrahalogen-derivaților.

Dacă facem o paralelă între spectrele de absorbție ale tioacridonelor halogenate și cele ale acridonelor halogenate [1] care în ansamblu sînt similare, vom observa că deplasările batocrome ale benzii I (1L_a) sînt ceva mai mici decît deplasările benzilor a II-a (1L_b) și a III-a (1B_n) ca și în cazul acridonelor, deși contribuția pe care o aduce sulful asupra tranziției 1L_a (banda I) ar trebui să fie mai mare decît cea a atomului de oxigen, după cum am amintit la început. Efectul sulfului este însă evident la tranziția 1B_n (banda aIII-a), cea mai intensă din tot spectrul, care la halogenderivații din clasa tioacridonei suferă deplasări mult mai mari în comparație cu cei din clasa acridonei.

Partea experimentală

A. Sintetică

Tioacridone-halogenate

Tioacridona pt: 267° [4]; 2-Clor-tioacridona pt: 273° [5]; 2-Brom-tioacridona pt: 256° [6]; 2-Iod-tioacridona pt: 263° [7]; 2,7-Diclor-tioacridona pt: 315° [5]; 2,7-Dibrom-tioacridona pt: 311° [5]; 2,7-Diiod-tioacridona pt: 290° [7]; 2-Clor-7-iod-tioacridona pt: 292° [7]; 2,4,7-Triclor-tioacridona pt: 321° [7]; 2,7-Diiod-4-clor-tioacridona pt: 264° [7]; 2,4,5,7-Tetraclor-tioacridona pt: 235° [5]; 2,4,5,7-Tetrabrom-tioacridona pt: 303° [5]; 2,7-Diclor-4,5-dibrom-tioacridona pt: 265° [6]; 2,7-Dibrom-4,5-diclor-tioacridona pt: 244° [6]; 2,7-Diiod-4,5-diclor-tioacridona pt: 308° [7]; 2-Iod-4,5,7-triclor tioacridona pt: 271° [7].

B. Spectrală.

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

Notă. Tabela I cuprinde maximele de absorbție ale spectrelor electronice și au fost notate cu 5 numai maximele atribuite (împărțite în grupe care se datoresc aceluiași gen de tranziții). Diagramele reprezintă valorile extincției maximele de absorbție împărțite în două grupe de concentrație molară diferită (reflectată în diagramă prin intreruperca abscisei). Pentru fiecare grup maximul cel mai intens a fost luat ca unitate, iar celelalte au fost raportate la acesta.

(Intrat în reducție la 30 octombrie 1971)

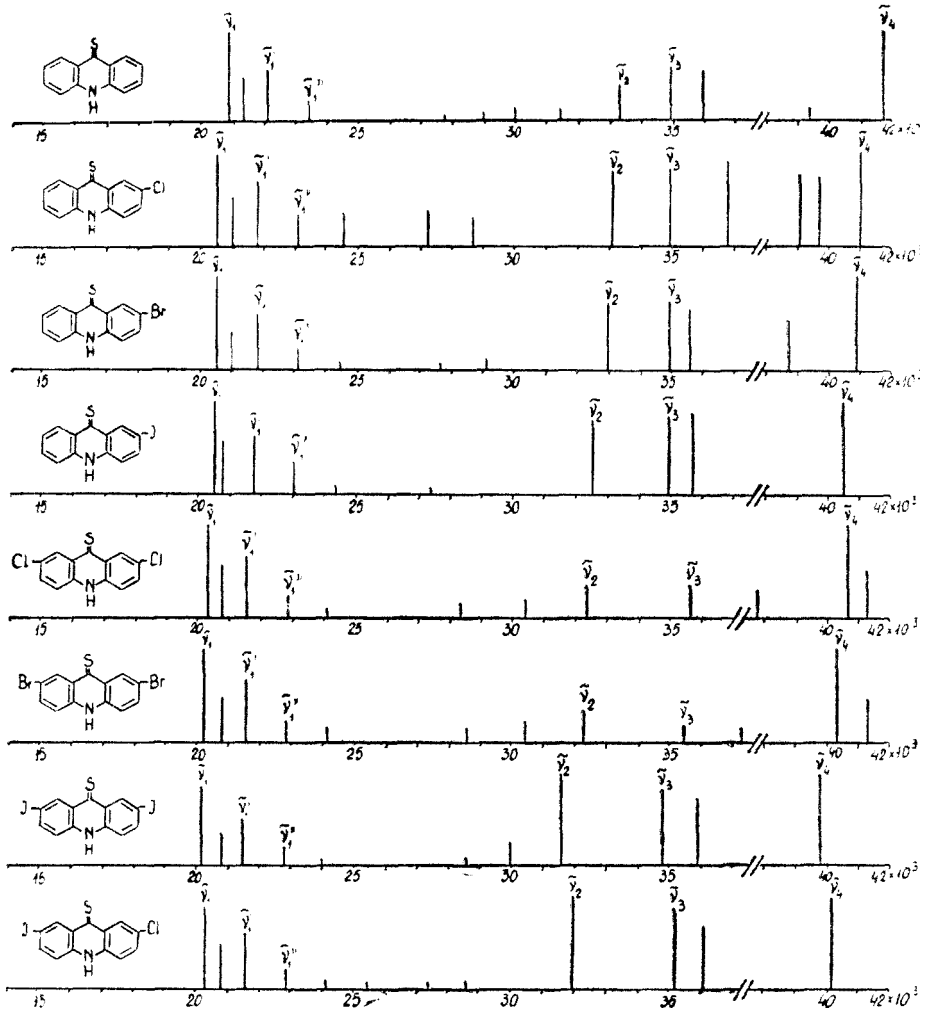


Diagrama 1. Maximele spectrelor U.V. Tioacridone — halogenate.

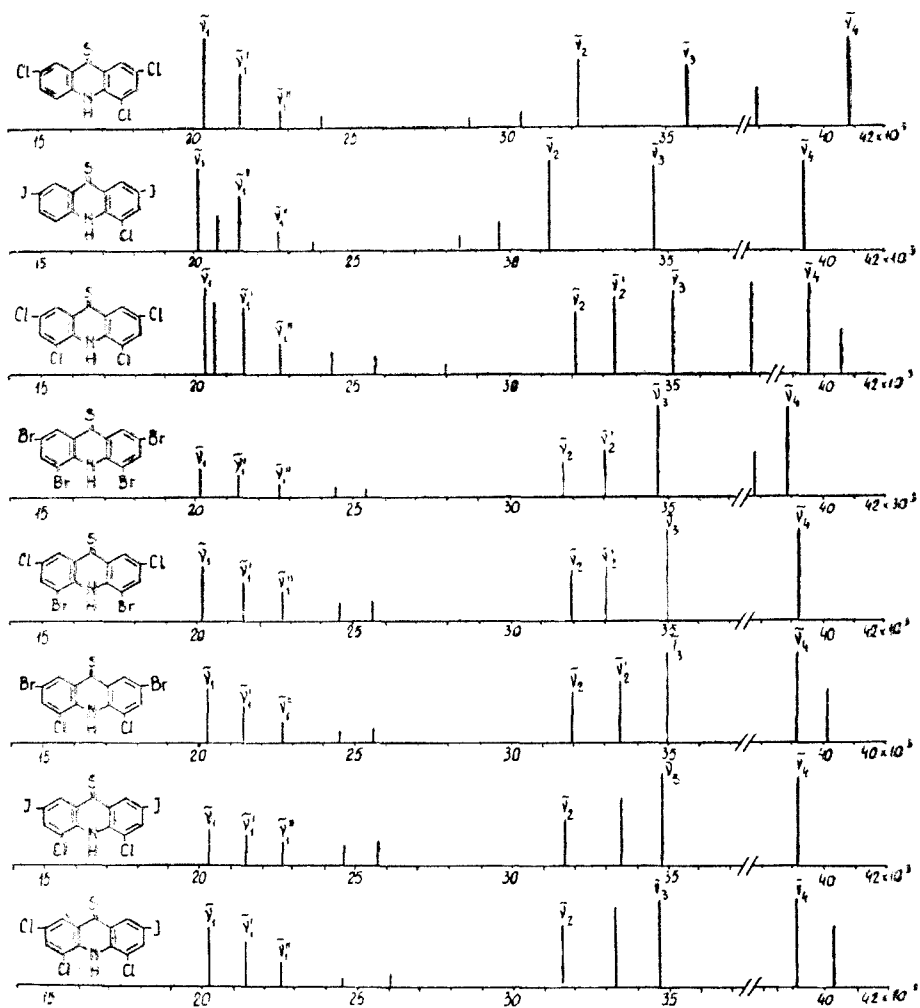
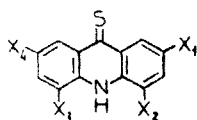


Diagrama 2. Maximele spectrelor U.V. Tioacridone — halogenate.



Thioacridone

Nr. crt.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Unit.	I (I _{1a})				II (I _{1b} ?)		
						$\bar{\nu}_I$	$\bar{\nu}'_I$	$\bar{\nu}''_I$	$ \Delta(\bar{\nu}_{1II} - \bar{\nu}_{IX}) $	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}'_2$	$ \Delta(\bar{\nu}_{2II} - \bar{\nu}_{2X}) $
1*	H	H	H	H	cm ⁻¹	20833	22124	23474	0	33333	—	0
					nm	480	452	426		300		
2	Cl	H	H	H	cm ⁻¹	20576	21881	23148	-257	33112	—	-221
					nm	486	457	432		302		
3	Br	H	H	H	cm ⁻¹	20576	21881	23148	-257	32940	—	-393
					nm	486	457	432		303,5		
4	I	H	H	H	cm ⁻¹	20533	21786	23094	-300	32540	—	-790
					nm	487	459	433		307,5		
5	Cl	H	H	Cl	cm ⁻¹	20325	21551	22883	-508	32362	—	-971
					nm	492	464	437		309		
6	Br	H	H	Br	cm ⁻¹	20242	21551	22831	-591	32258	—	-1075
					nm	494	464	438		310		
7	I	H	H	I	cm ⁻¹	20161	21505	22779	-672	31545	—	-1788
					nm	496	465	439		317		
8	Cl	H	H	I	cm ⁻¹	20284	21551	22883	-549	31948	—	-1385
					nm	493	464	437		313		
9	I	Cl	H	I	cm ⁻¹	20126	21413	22624	-713	31348	—	-1985
					nm	497	467	442		319		
10	Cl	Cl	H	Cl	cm ⁻¹	20284	21505	22727	-549	32258	—	-1075
					nm	493	465	440		310		
11	Cl	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	20325	21551	22727	-568	32154	33444	-1179
					nm	492	464	440		311	299	
12	Br	Br	Br	Br	cm ⁻¹	20161	21367	22675	-672	31746	33111	-1587
					nm	496	468	441		315	302	
13	Cl	Br	Br	Cl	cm ⁻¹	20202	21505	22727	-631	31998	33112	-1335
					nm	495	465	440		312,5	302	
14	Br	Cl	Cl	Br	cm ⁻¹	20325	21459	22727	-508	31988	33499	-1355
					nm	492	466	440		312,5	298,5	
15	I	Cl	Cl	I	cm ⁻¹	20325	21505	22675	-508	31746	—	-1587
					nm	492	465	441		315		
16	I	Cl	Cl	Cl	cm ⁻¹	20242	21459	22537	-591	31645	—	-1688
					nm	494	466	443		316		

* Spectral electronic a fost efectuat și în literatură [5].

BIBLIOGRAFIE

1. I. Goia și M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai., **16** (2), 65 (1971).
2. A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, vol. II, Academic Press, New York, London, 1963.
3. M. Ionescu, A. R. Katritzky și B. Ternai, Tetrahedron, **22**, 3227 (1966).
4. A. Edinger și W. Arnold, J. prakt. chem., **61**, 182, 471 (1901)
5. M. Ionescu, H. Mantsch și I. Goia, Studii și cercet. chim. (Cluj), **12**, 135 (1961).
6. M. Ionescu și D. Postescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, **11**, 73, (1966).

Tabel 1

halogenate

$\tilde{\nu}_3?$	III(¹ B _g)		Benzil neidentificate						
	$\tilde{\nu}_1$	$\Delta(\tilde{\nu}_{1H} - \tilde{\nu}_{1X})$							
34965	41688	0	21322	27777	28985	29940	31466	36010	39370
286	240,5		469,5	360	345	334	318,5	277,5	254,5
34965	40983	-705	21052	24570	27248	28653	36764	39062	39682
286	244		475	407	367	349	272	257,5	252
34965	40896	-792	21052	24509	27700	29154	35587	38759	
286	244,5		475	408	361	343	281,5	258	
34965	40485	-1203	20790	24390	27397	28735	35714		
286	246,5		481	410	365	348	280		
35647	40650	-1038	20790	24154	28328	30395	37735	41322	
280,7	246		481	414	353	329	264,5	241,5	
35461	40322	-1366	20790	24154	28571	30395	37313	41322	
282	248		481	414	350	329	268	242	
34775	39762	-1926	20790	24038	28571	29940	35842		
287,5	251,5		481	416	350	334	278,5		
35211	40160	-1528	20790	24154	27397	28571	36101		
284	249		481	414	365	350	277		
34662	39445	-2234	20706	23809	28490	29761			
288,5	253,5		483	420	351	336			
35714	40816	-1272	24038	28818	30395	37878			
280	245		416	347	329	264			
35270	39600	-2088	20618	24390	25773	28011	37735	40650	
283,5	252,5		485	410	388	357	265	246	
34782	38910	-2778	24449	25445	37878				
287,5	257		469	393	264				
35025	39295	-2393	24570	25641					
285,5	254,5		407	390					
35025	39215	-2473	24570	25641	40160				
285,5	255		407	390	248,8				
34843	39215	-2473	24691	25773	33557				
287	255		405	388	298				
34722	39137	-2551	24570	26109	33333	40322			
288	255,5		407	383	299,5	248			

7. I. Goia și M. Ionescu, Rev. Roumaine chim., 15, 1233 (1970).

8. R. M. Acheson, M. L. Burstall, C. W. Jefford și B. F. Sansoni, J. Chem. Soc., 1954, 3742.

АКРИДОНЫ (XLIII) ТИОАКРИДОНЫ, УФ СПЕКТРЫ (Резюме)

Проведено исследование абсорбционных электронных спектров тиаокридонов, замещённых унитарно или смешанно с хлором, бромом, йодом. Авторы уточнили положение различных абсорбционных полос и высказали своё мнение о природе этих полос (переходы $\pi - \pi^*$, 1L_a , 1L_b , 1B_b), а также о взаимодействии заместитель-ядро.

ACRIDONES (XLIH) THIOACRIDONES, SPECTRES U.V.

(R é s u m é)

Les auteurs ont effectué une étude des spectres électroniques d'absorption des thioacridones substituées de façon unitaire ou mixte avec le chlore, le brome, l'iode. Elles ont précisé la position des différentes bandes d'absorption et procédé à des appréciations sur la nature de ces bandes (transitions $\pi - \pi^*$, 1L_a , 1L_b , 1B_b) ainsi que sur l'interaction substitui-noyau.

OXYDES MIXTES AU TITANE (VI)

Détermination du type de semiconducteur et de l'activité catalytique des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$

CONST. GH. MACAROVICI et M. BENEÀ

Des notes antérieures [1, 2, 3] ont montré le mode d'obtention des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ à composition stœchiométrique déterminée par la décomposition thermique des substances complexes mixtes $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5][\text{TiO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cr en}_3]_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, aussi bien que les propriétés électriques et magnétiques des oxydes.

Dans le présent travail on détermine la force électromotrice, pour établir le type de semiconducteur de ces oxydes mixtes, de même que leur activité catalytique sur la décomposition de l'acide formique.

Détermination de la force électro-motrice. Les oxydes mixtes $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ont été pressés à $3\,000\text{ Kg/cm}^2$ sous forme de disques cylindriques ($\varnothing = 10\text{ mm}$, $h = 2,4\text{ mm}$) et ensuite sintérisés à 1380° [3]. Après refroidissement, les disques ont été introduits dans l'appareil pour la détermination de la force électro-motrice.

L'installation portée sur la figure 1 est constituée d'un four à barres de silite, d'un dispositif „multiflex” pour la mesure de la variation de tension U_x , ainsi que de 2 thermocouples (1) pour la mesure des températures sur deux faces du disque en oxydes mixtes (3), notées U_k , la température supérieure, et U_i , la température inférieure.

Les thermocouples touchent le disque en oxyde, par l'intermédiaire de deux plaquettes en platine (2). La température du four peut être réglée à l'aide d'un autotransformateur et la différence de tension en mV, entre les deux faces du disque en oxyde, notées par U_x , peut être lue sur un potentiomètre.

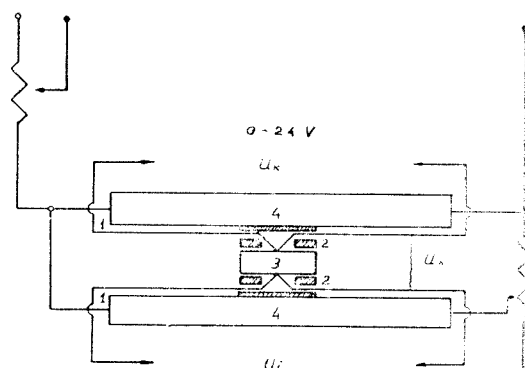


Fig. 1. Schéma d'installation pour la détermination de la force électro-motrice.

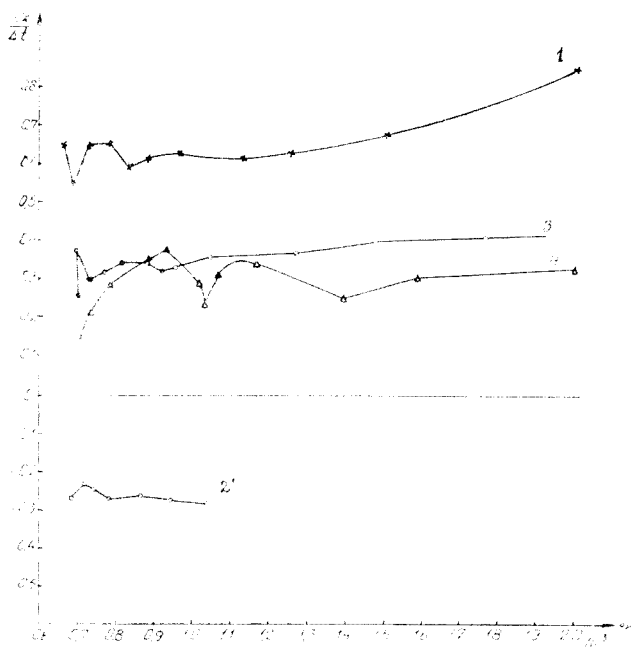


Fig. 2. Variation du rapport $\frac{U_x}{\Delta t}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

parois doubles, est réchauffé dans le four électrique à résistance (2) et à une température réglable mesurée à l'aide d'un thermocouple (Pt-PtRh classe de précision 1,5).

L'acide formique est introduit dans la burette par l'entonnoir (5) et le réglage de la vitesse d'écoulement de l'acide formique dans le réacteur s'effectue à l'aide d'un mécanisme d'horloge (6) muni de contrepois, lié à la poire (7) qui communique avec la burette par un tube en caoutchouc, rempli de mercure.

Dans un vase (8) situé à la partie inférieure du tube réacteur on recueille du HCOOH non décomposé et des vapeurs d'eau condensées.

Le vase collecteur (8) est introduit dans un autre contenant du mélange refroidissant, formé de glace et de superphosphate d'ammonium.

Les produits gazeux (CO_2 , H_2 , CO), résultant de la décomposition de HCOOH, sont conduits par un réfrigérant ascendant (9), dans un vase Mariotte (10) d'une capacité de 10 l rempli d'eau saturée de NaCl et faiblement acidulée par HCl en présence de méthyle-orange.

La solution remplacée par les produits gazeux est recueillie dans un cylindre gradué (11) qui indique le volume total des gaz résultants.

La durée de l'expérience est déterminée par le passage d'un certain nombre de cm^3 de liquide.

À la fin de l'expérience, les gaz du gazomètre (10) passent pour l'analyse dans un appareil de type Orsat (12).

On a exécuté d'abord des essais à blanc qui poursuivent la décomposition de HCOOH dans l'appareil sans catalyseur, à différentes vitesses d'alimentation et à différentes températures.

Ensuite, dans les mêmes conditions, on a poursuivi la décomposition de HCOOH en présence d'une couche ($h = 1,4$ mm) de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ et séparément sur un couche ($h = 1,6$ mm) de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$.

La figure 2 représente les variations du rapport $\frac{U_x}{\Delta t}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, pour les oxydes simples TiO_2 (Fig. 2.2) et Cr_2O_3 (Fig. 2.1), aussi bien que pour les oxydes mixtes $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ (fig. 2.3) et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (fig. 2.4).

Essais concernant l'activité catalytique. Les oxydes mixtes au titane et au chrome, obtenus lors de la décomposition thermique des complexes mixtes, mentionnés plus haut, ont été calcinés à 1200° et ensuite finement pulvérisés ($< 0,1$ mm).

Le comportement catalytique de ces oxydes a été suivi pour la décomposition de HCOOH ($\varphi = 1,207$; 90%) à l'aide d'une installation réalisée et montée dans notre institut.

La figure 3 montre le schéma de cette installation. Le réacteur (1) formé d'un tube en quartz à

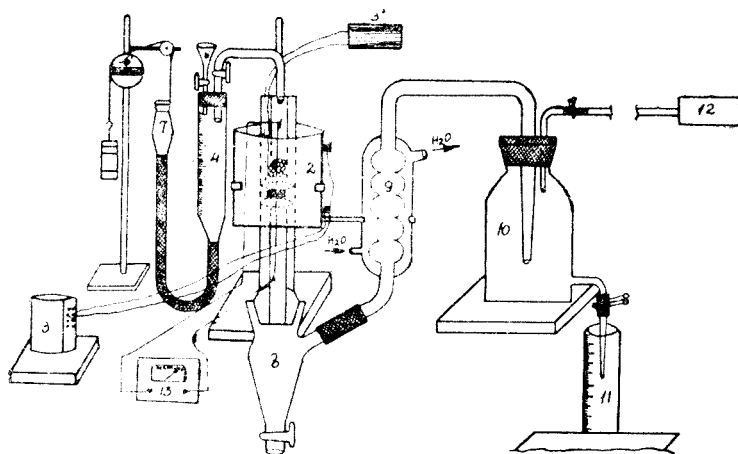


Fig. 3. Schéma d'installation pour la décomposition de HCOOH

Toutes les déterminations ont été effectuées aux températures de 300°, 350° et 400°. Sous 300° la décomposition de HCOOH est très lente tandis qu'au-dessus de 400° elle est très intense.

L'évaluation du degré de décomposition α a été effectuée directement en titrant le HCOOH non-décomposé et recueilli dans le vase collecteur (8) et, indirectement, par des calculs reposant sur l'analyse des gaz résultants.

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

Tableau 1

Décomposition de HCOOH sans et en présence des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ à différentes températures et vitesses d'alimentation

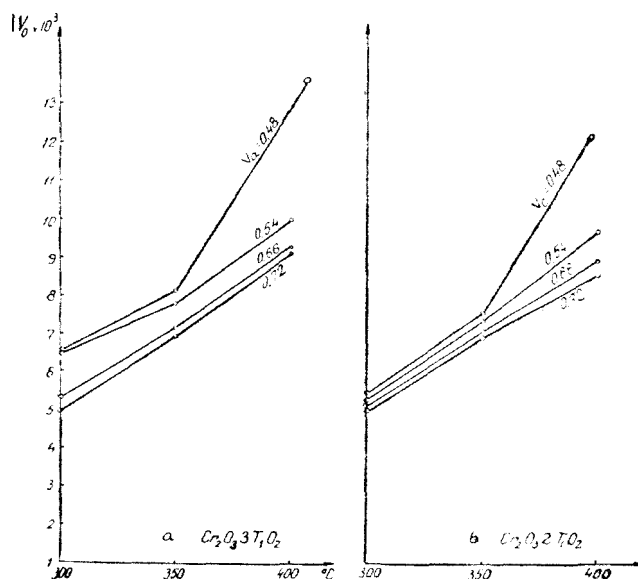
Vitesse d'alimentation V_a	Sans catalyseur			$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$			$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$			Observations
	300°	350°	335°	300°	350°	400°	300°	350°	400°	
0,72	150	248	335	466	650	854	502	692	860	Volume des gaz résultants mesuré en cm^3 (en conditions normales) rapporté à 1 cm^3 HCOOH liquide.
0,66	173	310	400	494	668	865	505	710	893	
0,54	300	380	466	609	732	935	522	736	969	
0,48	380	455	542	612	760	1243	542	756	1205	Volume des gaz (en conditions normales) rapporté à 1 g catalyseur. HCOOH non-transformé, déterminé par titrage et expr. en cm^3 .
0,72	—	—	—	4985	6964	9150	5026	6990	8609	
0,66	—	—	—	5300	7157	9235	5056	7127	9019	
0,54	—	—	—	6520	7694	10017	5220	7389	9690	
0,48	—	—	—	6557	7994	13114	6420	7560	12050	

Tableau 2

Composition des gaz résultant de la décomposition de HCOOH liquide à

la vitesse d'alimentation $V_a = 0,48 \frac{\text{cm}^3}{\text{minute}}$

Température en °C	Oxyde mixte	Degré de décomposition, %	Gaz résultant de la décomposition d'un cm ³ HCOOH liquide, exprimés en cm ³ normaux				Coefficient de sélectivité $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$
			Volume global	V_{CO_2}	V_{H_2}	V_{CO}	
300	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	76,7	612	299 48,86	303 49,51	10 1,63	29,9
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$	75,8	542	264 48,71	267 49,26	11 2,03	24,0
350	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	89,9	760	371 48,81	380 50,0	9 1,19	41,22
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$	86,7	756	372 49,2	374 49,47	10 1,33	37,2
400	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	96,1	1234	610 49,45	616 49,91	8 0,64	76,25
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$	93,8	1205	596 49,46	600 49,80	9 0,74	66,22

Fig. 4. Volume global des gaz résultants pour 1 gramme catalyseur: (a), pour $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ et (b) pour $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$

Sur la figure 4 sont portés les diagrammes qui représentent le volume global des gaz (dans des conditions normales) résultant de la décomposition de 3 ml de HCOOH mis en œuvre et calculés pour 1 g de catalyseur (tab. 1).

Sur la base des valeurs expérimentales obtenues on a calculé la vitesse de réaction dans des conditions dynamiques, utilisant l'équation de premier ordre

$$K = \frac{n}{h} X \tag{1}$$

pour les deux oxydes à la température de 400°.

Dans l'équation (1), n représente le nombre de moles HCOOH introduites par minute, h — représente l'épaisseur de la couche de catalyseur et X le degré de décomposition en pourcentage (tab. 3 et 4).

Tableau 3

Calcul de la vitesse de réaction pour la température t = 400°C

Vitesse d'alimentation V_a /cm ³ /min.	Nombre de moles	$Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$		$Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$		Obs.
		Degré de décomposition, X%	Vitesse k · 10 ²	Degré de décomposition X%	Vitesse k · 10 ²	
0,48	12,6 · 10 ⁻³	96,1	75,68	93,8	84,42	$n = \frac{V_a}{M} \rho$ ρ = densité HCOOH M = poids moléculaire V_a = vitesse d'alimentation
0,54	14,16 · 10 ⁻³	93,4	82,71	92,5	93,79	
0,66	17,30 · 10 ⁻³	88,5	95,79	87,0	107,60	
0,72	18,89 · 10 ⁻³	87,6	103,40	86,1	116,05	

Tableau 4

Calcul de la vitesse de réaction en fonction de la température à la vitesse d'alimentation $V_a = 0,48$ cm/minute

Oxyde mixte	k · 10 ² 300°	$\bar{x}_{0,05}$ k · 10 ² 400°	k · 10 ² 350°	Nombre de moles
$Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$	60,40	70,01	75,68	12,60 · 10 ⁻³
$Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$	68,25	78,03	84,42	12,60 · 10 ⁻³

Sur la figure 5 sont tracés les diagrammes $\lg V_0$ fonction de $\frac{1}{T}$ pour l'oxyde $Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$ respectivement pour $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$, tandis que sur la

figure 6 est représentée la dépendance $\lg K$, fonction de $\frac{1}{T}$ pour les deux oxydes.

On a calculé les énergies apparentes d'activation, pour la réaction de déshydrogénation (tableau 5).

Tableau 5

Calcul de l'énergie apparente d'activation sur la base des constantes de vitesse

Oxyde mixte	Énergie E_a apparente d'activation Kcal/mol	Énergie apparente E_a (déduits) $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\log V_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$	Observ.
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	13,57	12,15 $m=0,62$	$E_a = \frac{2,3 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \lg X \frac{K_1}{K_2}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$	14,30	14,11 $m=0,72$	$E_a = m R (T_2 - T_1)^2$

La figure 7 représente le coefficient de sélectivité [5, 6] en fonction de la température, évaluée comme rapport entre CO_2/CO .

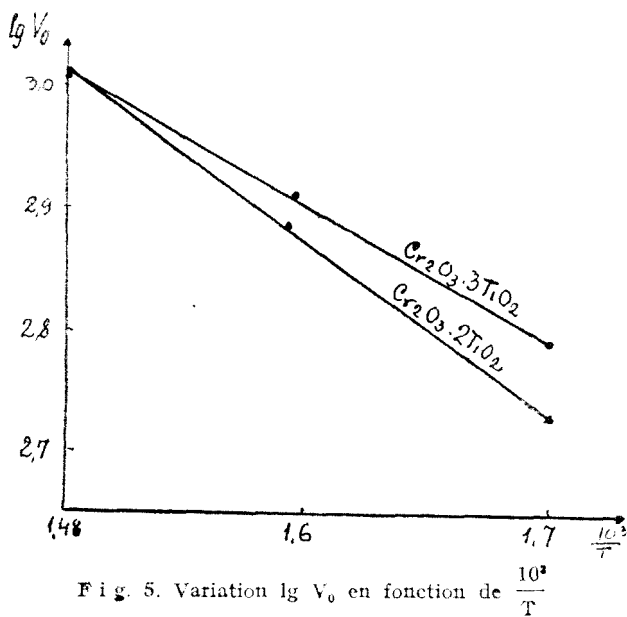
Résultats et commentaires. On a établi d'une manière conventionnelle [7] que, lors du traçage des diagrammes des forces électromotrices,

les courbes représentant le rapport $\frac{U_x}{t} > 0$ (avec

le signe +) soient inscrites au-dessus de la ligne zéro, correspondant aux semiconducteurs de type p et, pour les valeurs du rapport $\frac{U_x}{t} < 0$ (avec le signe -)

qu'elles soient inscrites au-dessous de la ligne zéro, correspondant aux semi-conducteurs de type n.

Selon le tableau 2 la courbe de variation de la force électromotrice pour TiO_2 est inscrite sous la ligne zéro (fig. 2,2) il en résulte

Fig. 5. Variation $\lg V_0$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$

que TiO_2 est semiconducteur de type n, et la courbe correspondant à l'oxyde Cr_2O_3 est inscrite au-dessus de la ligne zéro (fig. 2.1) : il en résulte que Cr_2O_3 est semiconducteur de type p. Les diagrammes des forces électromotrices des deux oxydes mixtes $Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$ et $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (fig. 2.4) présentent la même polarité que l'oxyde simple Cr_2O_3 (mais une valeur plus réduite), donc les deux oxydes mixtes sont des semi-conducteurs de type p.

A mesure que le rapport $TiO_2 : Cr_2O_3$ augmente par exemple de 1:1 en $Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$ à 1,5:1 en $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$, la courbe qui représente la variation de la force électromotrice pour $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ s'approche de la ligne zéro, et tend vers le semiconducteur de type n, et inversement.

En effet, dans la série des polytitanates au chrome connus [2-10] où le rapport entre $TiO_2 : Cr_2O_3$ augmente de 1:1 à 10:1, il y a probablement des semi-conducteurs de type n, à partir d'un certain rapport. Connaissant le fait que les semi-conducteurs de type p sont plus actifs [11, 12] et donnent naissance à des réactions jusqu'à 500° , alors que les semi-conducteurs de type n sont plus actifs aux températures plus élevées, on a visé à établir si les oxydes mixtes étudiés présentent une éventuelle activité catalytique plus accentuée.

Dans ce but on a choisi pour modèle expérimental la décomposition de l'acide formique ($HCOOH$) dans l'intervalle de température de 300 à 400° .

Les données expérimentales obtenues en l'absence et en présence des oxydes mixtes étudiés (tab. 1, fig. 4) démontrent que le degré de décomposition (x) de $HCOOH$ sans catalyseur, dans le même appareil (fig. 3) à

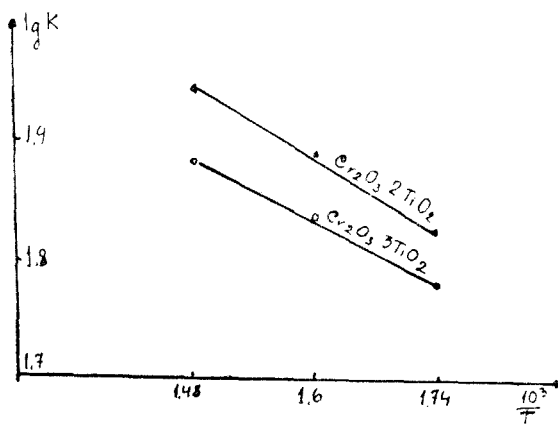


Fig. 6. Variation de $lg K$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$

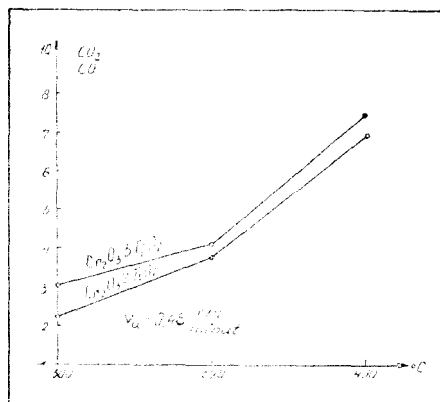


Fig. 7. Le coefficient de sélectivité $\frac{CO_2}{CO}$ en fonction de la température

la même température (300°) et à la même vitesse d'alimentation ($V_a = 0,72$ cm/min) est moindre que 20%, pendant que, en présence des oxydes mixtes, dans les mêmes conditions $x > 63\%$.

Si la température s'élève jusqu'à 400° en l'absence des catalyseurs, x devient environ 40%; en présence des catalyseurs à la même température $x > 85\%$, la même vitesse d'alimentation ($V_a = 0,72 \frac{\text{cm}^3 \text{HCOOH}}{\text{minute}}$) étant maintenue.

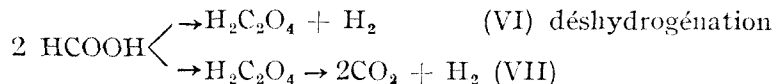
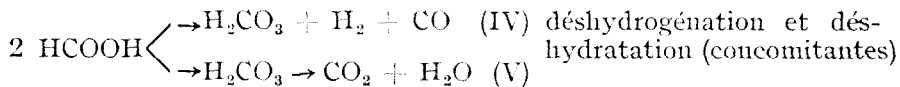
Lorsque la vitesse d'alimentation diminue (jusqu'à $V_a = \frac{0,48 \text{ cm}^3 \text{HCOOH}}{\text{minute}}$) à la température de 400° en l'absence du catalyseur $x = 50\%$ et en présence des deux catalyseurs, x dépasse 95% (tab. 3). Le volume des gaz résultant de la décomposition, mesuré dans des conditions normales et rapporté à 1 cm³ HCOOH liquide, varie de la même manière, en fonction de la température et de la vitesse d'alimentation, respectivement en l'absence et en présence des oxydes mixtes.

Il résulte des diagrammes représentés (fig. 4, tab. I), que la variation du volume de gaz lors de la décomposition de HCOOH rapportée à un gramme de catalyseur dépend de la température et de la vitesse d'alimentation.

Si on se rapporte au déploiement de la réaction de décomposition de HCOOH sur différents catalyseurs (Pt, Cu, Ni, TiO₂, WO₃, UO₂, SiO₂, Cr₂O₃), P. S a b a t i e r [12] et les auteurs japonais [13] estiment que les réactions suivantes ont lieu :

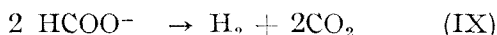
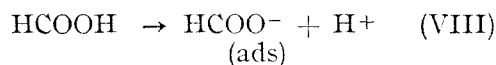


Les études entreprises par C. L. H a g u a et H. E. F o r n s w o r t n [14] démontrent que la décomposition de HCOOH a lieu conformément aux réactions :

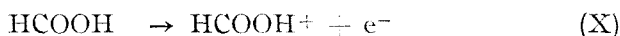


À la surface de contact peuvent avoir lieu des processus complexes, en fonction de l'augmentation de la température, et si les centres actifs des catalyseurs sont des atomes de Ti ou Cr excédentaires, la décomposition de HCOOH a lieu de la même manière que pour les métaux [15, 16].

Le mécanisme de la déshydrogénation, caractérisé comme un phénomène accompagné de transport d'électrons, est porté sur le schéma :



et la déshydratation comme processus ionique représentée par un mécanisme à transfert de protons [18, 16] de la forme :



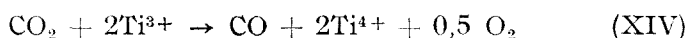
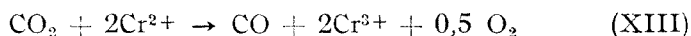
T. P. H o h l o v a et ses collaborateurs étudient la décomposition de HCOOH sur TiO_2 et ses solution solides avec WO_3 ou Fe_2O_3 (en pourcentages molaires réduits de 0,5—1,0%) déduisent un mécanisme de réaction semblable aux réactions X, XI et XII comme réactions de déshydratation ayant un résultat semblable à la réaction (II), conformément à Sabatier.

En analysant le mélange des gaz résultants (tab. 2) en présence des oxydes mixtes qu'on a étudiés, on déduit que la réaction qui prédomine à la décomposition de HCOOH est la réaction (I) indiquée par Sabatier [12] lui-même, réaction qui pourrait être accompagnée dans une mesure réduite par la réaction (II) comme une réaction tout à fait secondaire.

La conclusion que la réaction (I) est prédominante est confirmée par le facteur même de sélectivité (CO_2/CO) (tab. 2, fig. 7).

La présence de CO en quantité réduite (0,5—1,5%) pourrait également résulter de la réduction de CO_2 sur catalyseur mixte utilisé à cause de la présence des ions à états d'oxydation variables, c'est-à-dire les ions Cr^{2+} et Ti^{3+} à côté de Cr^{3+} et Ti^{4+} .

Les ions Cr^{2+} ou Ti^{3+} , bien que présents en petite quantité, peuvent favoriser des réactions de la forme :



Ces dernières réactions démontrent la présence d'un pourcentage très réduit d'oxygène dans ce mélange de gaz, à part la présence de O_2 trouvé à l'analyse des gaz, mais qui n'a pas été porté sur le tableau 2.

L'apparition de l'oxygène peut être consécutive au manque d'étanchéité parfaite de l'appareil.

Le calcul des énergies d'activation apparentes pour la réaction de déshydrogénation a été fait sur la base des vitesses des réactions de décomposition rapportées sur les tableaux 3 et 4, en appliquant l'équation [20] :

$$E_a = \frac{2 \cdot 3 \cdot T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \lg \frac{K_1}{K_2} \quad (2)$$

où :

T_1 et T_2 représentent les températures de travail en degrés Kelvin ;

R est la constante des gaz, en calories (1,96 cal/mol) ;

K_1 et K_2 sont les vitesses de la réaction de décomposition à T_1 et T_2 .

On a déterminé également des pentes des courbes $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\lg V_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$, le paramètre m , et à l'aide de la relation :

$$E_a = mR(T_2 - T_1)^2 \quad (3)$$

on a calculé les énergies apparentes d'activation qui sont reportées sur le tableau 5.

En effet, le tableau 5 fait ressortir que les énergies apparentes d'activation des deux oxydes sont différentes, plus élevées pour l'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$; d'ailleurs ce fait a été confirmé aussi dans le cas de la détermination de l'énergie d'activation apparente à l'étude des propriétés électriques.

Les énergies apparentes d'activation sont comprises entre 11 à 15 Kcal/mol dans l'intervalle de température 300–400°C, fait également confirmé par d'autres auteurs [6, 11].

Les diagrammes de la figure 4 montrent aussi qu'à des vitesses réduites d'alimentation, le degré de décomposition est plus élevé.

En ce qui nous concerne, la vitesse optimum d'alimentation est $V = 0,48 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Il résulte des données présentées plus haut que :

a) Les oxydes mixtes de Ti et Cr ont une semiconductibilité de type p , mais à mesure que le rapport Ti/Cr augmente, la courbe qui représente la variation de la force électromotrice peut être inscrite dans le domaine négatif $\left(\frac{U_x}{\Delta t} < 0\right)$ donc les oxydes mixtes respectifs se rapprochent du domaine des semiconducteurs de type n .

b) La décomposition de HCOOH sur les oxydes mixtes a lieu par une réaction de déshydrogénation, dans l'intervalle donné de température (300–400°C), dans lequel ces oxydes se comportent comme des semiconducteurs p .

c) Le coefficient de sélectivité et les énergies apparentes d'activation confirment la bonne activité catalytique de ces oxydes mixtes.

d) L'activité catalytique des deux oxydes concernant la décomposition de HCOOH présente de petites différences, qui ne sont pas significatives et qui pourraient être attribuées à la composition chimique différente.

L'oxyde mixte $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ présente un degré de décomposition un peu plus accentué (96,1%) que celui de l'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ (93,8%); l'énergie apparente d'activation est plus réduite ($E_a = 13,5$ Kcal/mol) pour le premier oxyde mixte que pour le deuxième ($E_a = 14,3$ Kcal/mol).

Manuscrit reçu le 22 novembre 1971

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovicici et M. Benea, Supl. la Bul. Institut. Pol. Cluj, Nr. 13, 1971.
2. C. Gh. Macarovicici et M. Benea, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 15 (2) 83 (1970).
3. C. Gh. Macarovicici et M. Benea, Rev. Roumaine Chim., 16, 389 (1971).
4. G. M. Pancekov et V. P. Lebedev, „Noţiuni de cinetică chimică” (trad. din limba rusă, 1967).
5. G. Niac, „Chimie-fizică”, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
6. O. Kzylov, S. Z. Roghonski et A. E. Fokina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 4, 421 (1957).
7. W. E. Garner, *Chemistry of the Solids*, State London, 1955, p. 68.
8. G. F. Buzenko, Sb. Nauck, Tr. Ukr. Nauck Issled. Inst. Ogneuporov, 2, 56 (1968).
9. S. Andersson, L. Jähenberg, Chem. Zentr. 40, 479 (1969).
10. S. Andersson, A. Sundholm et A. Maguelli, Acta Scad. 13, 889 (1959).
11. W. Lee, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 47/3, 168 (1970).
12. A. M. Rubinstein et S. G. Kulikov, Doklady Akad. Nauk SSSR, 67, 1053 (1959).
13. P. Sabatier, S. G. Hindin, J. Phys. Chem., 60, 1506 (1956).
14. K. Kirota, K. Fueki, V. Nakai et K. Shinda, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 783 (1959).
15. C. L. Hagua et H. E. Furnsworth, Surface Sci., 1, 115 (1964).
16. J. Block et J. Vogel, Z. Elektrochem., 63, 3 (1959).
17. J. Fahrenfort, L. L. van Reyen et M. V. Sachtler, Z. Elektrochem., 64, 217 (1960).
18. G. Rienäker, V. Hansen, Z. Anorg. u. Allg. Chem., 28, 283, (1956).
19. T. P. Hohlova et N. P. Keier, J. S. Sazonova et Y. M. Seckicinin, Kinetiki i Katalizu, 9 789 (1968).
20. D. A. Dowden et P. W. Reynolds, Disc. Trans. Faraday Soc., 3, 150 (1950).
21. B. A. Bolotov, V. A. Komarov, T. V. Nizorkina, *Prakticheskie raboty po organ. catalizu*, Leningrad, 1959, p. 66.

OXIZI MICȘTI CU TITAN (VI)

(Rezumat)

Prin determinarea forței electromotoare s-a dedus că oxizii $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ și $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ sînt semiconductori de tip p. Urmărind descompunerea HCOOH în prezența acestor oxizi, rezultă că ei au o acțiune catalitică mai accentuată decît TiO_2 sau Cr_2O_3 , considerați separat; oxidul $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ prezintă o acțiune catalitică ceva mai bună decît $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, remarcat prin gradul de descompunere, coeficientul de selectivitate și energia aparentă de activare.

СМЕШАННЫЕ ОКИСИ С ТИТАНОМ (VI)

Определение типа полупроводника и каталитической деятельности окисей
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$

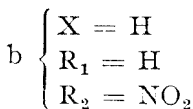
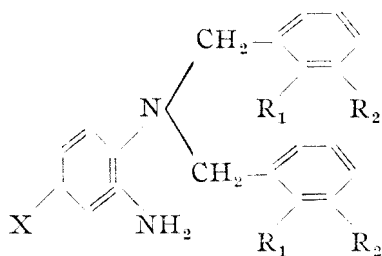
(Резюме)

Путём определения электродвижущей силы авторы сделали вывод, что окиси $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ являются полупроводниками типа р. Прослеживая разложение HCOOH в присутствии этих окисей, следует, что они имеют более повышенную каталитическую деятельность, чем TiO_2 или Cr_2O_3 , рассматриваемые отдельно; окись $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ имеет несколько лучшую каталитическую деятельность, чем $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, что выражается степенью разложения, коэффициентом селективности и кажущейся энергией активации.

N-N'DISSUBSTITUTED DERIVATIVES WITH DIFFERENT RADICALS OF O-PHENYLENEDIAMINE

ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU, and ALEXANDRU POPESCU

The previous papers [1, 2] have shown that by condensation of o-nitrobenzylchloride (m-nitrobenzylchloride) with o-phenylenediamine, derivatives of structure I can be obtained:



The asymmetrical structure has been proved by chemical behaviour, infrared spectrum and, for the meta compound, by NMR analysis. By the condensation of 4-bromo-3-aminoaniline with o-nitrobenzylchloride a compound of the same structure Ic has been obtained.

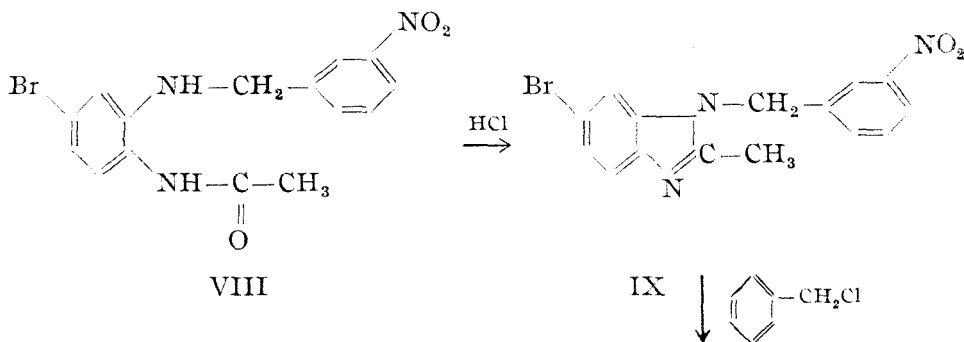
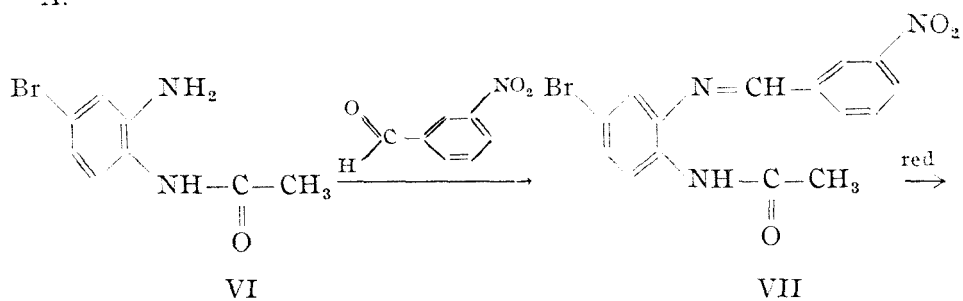
Formylation (acetylation) of amine I to an N-formyl (acetyl)-compo-

Since the direct synthesis was not possible we tried an indirect one: the alkaline hydrolysis of a benzimidazolium salt containing two different substitutes (benzyl and *m*-nitrobenzyl).

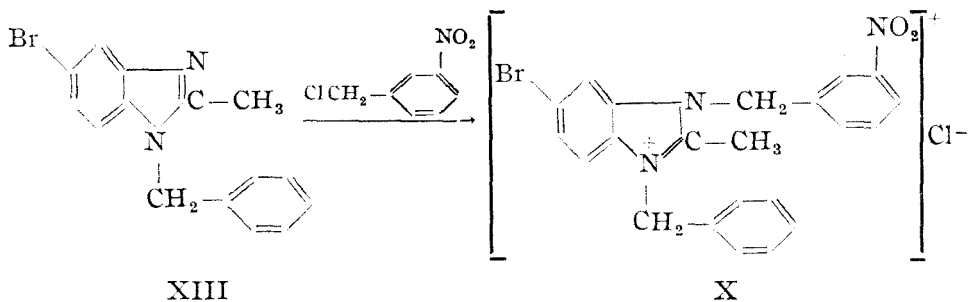
In correlation with the above mentioned [4] reaction we wanted to test if a similar debenzylation did not occur when we prepared the salt of benzimidazolium.

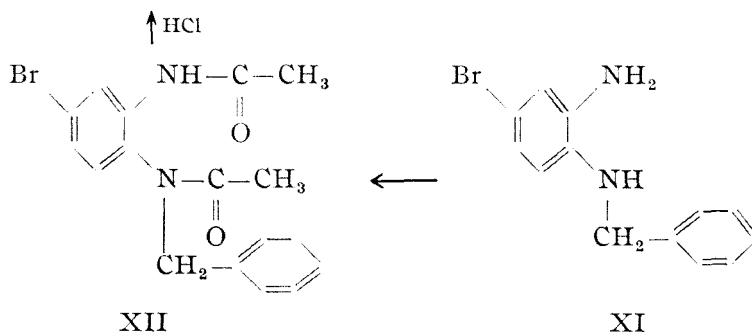
For this purpose we used two methods and in both of them the products were marked on the benzene nucleus with Br in different positions:

A.



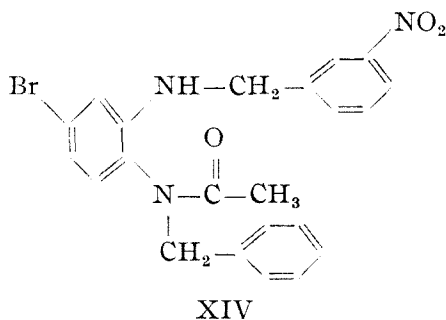
B.





Thus we obtain the same product X. The reaction occurs without debenzylation.

By alkaline cleavage the amide XIV was formed.



Physical constants, the identity of infrared spectra, prove that we have obtained the same benzimidazolium salt and the same amide, symmetrically disubstituted. For the amide XIV the infrared spectrum shows:

- at 3340 cm^{-1} a sharp band corresponding to the secondary amino group $>\text{NH}$
- at 1660 cm^{-1} the band of $\nu\text{ co}$ (amide I).

We have also demonstrated that disubstituted derivatives of phenylenediamine with two different substitutes can be prepared by alkaline cleavage of the benzimidazolium salt only in the symmetrical form.

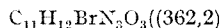
Experimental

4-Bromo-2-amino-acetanilide (VI)

1 g. 4-Bromo-2-nitro-acetanilide [5] was dissolved to warm in 10 ml ethanol. To this solution 1 ml of hydrazine hydrat was added and some milligrams of nickel prepared from nickel formiate. The reaction was conducted by boiling on water bath 4 hours. The solution was reduced to a small volume, and the residue dried. Recrystallized from water. White crystals melting at 158° .

4-Bromo-2-(m'-nitrobenziliden-amino)-acetanilide(VII)

2 g. 4-Bromo-2-amino-acetanilide (VI) with 1,2 g. m-nitrobenzaldehyde was refluxed in 30 ml ethanol 1/2 hour. After cooling 4-bromo-2-(m'-nitrobenziliden-amino)-acetanilide precipitates as yellow needles. Recrystallized from ethanol. M. p. 195°



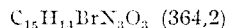
Calcd: C 49.74 H 3.34 Br 22.07 N 11.60

Found: C 49.89 H 3.78 Br 22.12 N 11.76

4-Bromo-2-(m'-nitrobenzyl-amino)-acetanilide (VIII)

a) 1,9 g 4-Bromo-2-amino-acetanilide (VI) and 2,5 g m-nitrobenzyl tosylat were solved in 80 ml ethanol. It was boiled on water bath 4 hours, precipitated with water, alkalified, recrystallized from water-ethanol and then from benzene. Yellow crystals melting at 152°-3° after several recrystallisations. Yield 2,5 g.

b) To a suspension of 1 g VII in 40 ml methanol 0,5 g NaB₄H were added gradually and under stirring 1/2 hour. The reaction was completed by heating on a water bath 1/4 hour. The solution was poured in water and alkalified. The precipitate was filtered and recrystallized from benzene. Yellow crystals. M. p. 152°-153°

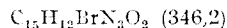


Calcd: C 49.47 H 3.87 Br 21.94 N 11.53

Found: C 49.51 H 4.04 Br 22.12 N 11.38

1-(m-Nitrobenzyl)-2-methyl-6-bromo-benzimidazole (IX)

2 g 4-Bromo-2-(m-nitrobenzyl-amino)-acetanilide were boiled 0.5 hours with 25 ml HCl 1/1. The solution was reduced to a small volume, alkalified, the precipitate washed with water and recrystallized from ethanol. White crystals M. p. 158°-160° Yield 1.8 g.



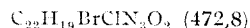
Calcd: N 12.14

Found: N 11.83

1-Benzyl-2-methyl-3-(m-nitrobenzyl)-6-bromo-benzimidazole hydrochloride (X).

a) 1 g 2-methyl-3-(m-nitrobenzyl)-5-bromo-benzimidazole was treated with 0,5 ml benzyl chloride. The mixture was heated 12 hours at 140° in a sealed tube. The crude product was treated with benzene and recrystallized from absolute ethanol. White crystals, melting at 262°.

b) The same product can be obtained by condensation of 0,5 g 1-benzyl-2-methyl-5-bromo-benzimidazole with 0,3 g m-nitrobenzyl-chloride in the same conditions.

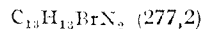


Calcd: C 55.95 H 4.05 (AgBr + AgCl) 72.16 N 8.89

Found: 56.42 H 4.13 (AgBr + AgCl) 71.43 N 9.05

2-Amino-4-bromo-N-benzyl-aniline(XI)

5 g 2-Nitro-4-bromo-benzyl-aniline [6] are dissolved in 35 ml ethanol by heating. To this solution 5 ml hydrazine hydrat and some milligrams nickel from nickel formiate were heated. The solution was refluxed 4 hours, filtered, reduced to a small volume and the residue recrystallized from ethanol. White crystals with M. p. 85°. Yield 2,5 g.



Calcd: N 10.11

Found: N 10.50

2-Acetylamino-4-bromo-N-benzyl-acetanilide (XII)

1.5 g 2-Amino-4-bromo-benzyl-aniline (XI) are refluxed with 15 ml acetic anhydride for 0.5 hour. The solution was poured in water, filtered, recrystallized from ethanol. White crystals M. p. 166°

$C_{17}H_{17}BrN_2O_2$ (361,3)

Calcd: C 57.52 H 4.74 N 7.76

Found: C 57.12 H 4.89 N 8.15

1-Benzyl-2-methyl-5-bromo-benzimidazole (XIII)

1.5 g 2-Acetylamino-4-bromo-N-benzyl-acetanilide (XII) are boiled for 0.5 hours with 15 ml HCl 1 N. The solution reduced to a small volume treated with water, alkalinized with Na_2CO_3 , filtered and washed with water. Recrystallized from ethanol. Yield 1 g. White crystals M. p. 133°

$C_{15}H_{13}BrN_2$ (301,2)

Calcd: N 9.31

Found: N 8.91

N₁-Benzyl-N₂-acetyl-N₂-(m'-nitrobenzyl)-4-bromo-o-phenylenediamine (XIV)

0.5 g Hydrochloride X are dissolved under heating in several ml ethanol. This solution is treated with some drops of NaOH and that diluted with water. The precipitate is filtered and recrystallized from ethanol. Yellow crystals M. p. 178°-9°

$C_{22}H_{20}BrN_3O_2$ (454,3)

Calcd. C 58.16 H 4.44 Br 17.59 N 9.25

Found: C 58.54 H 4.76 Br 18.02 N 9.61

The infrared measurements were carried out in the spectral laboratory of the Institute of Chemistry Cluj with a recording double beam spectrophotometer in KBr pellets (cmc. 1 mg subst./300 mgr KBr).

The elemental analyses were performed in the Analytical Laboratories of Babeş-Bolyai University and the Institute of Chemistry Cluj.

(Received November 6, 1971)

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL FORMĂRII DERIVAȚILOR N, N'-
DISUBSTITUIȚI AI O-FENILENDIAMINEI

(R e z u m a t)

Prin hidroliza alcalină a unor săruri de benzimidazoliu disubstituite (X) se obțin derivați ai o-fenilendiaminei disubstituiți cu doi radicali diferiți (benzil și m-nitrobenzil).

Se formează produși cu structură simetrică (XIV) fără să aibă loc debenzilări.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ОБРАЗОВАНИЯ N, N'-ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

(Р е з ю м е)

Путём щелочного гидролиза некоторых двухзамещенных солей бензimidazole (X) получаются двухзамещенные производные о-фенилендиамина с двумя различными радикалами (бензил и м-нитробензил).

Образуются соединения с симметрической структурой (XIV) и не происходят дебензилирования.

ACRIDONE (XLIV*)

Spectrele de rezonanță magnetică protonică ale nitroacridonelor

I. PANEA și M. IONESCU

Aplicabilitatea unor derivați ai 4-nitroacridonei (I) drept coloranți pentru fibrele poliamidice și poliesterice [1, 2] a lărgit interesul pentru nitroacridone. Prin nitrarea acridonei (II) în diverse condiții se obține un amestec de 2-(III) și 4-nitroacridonă [3, 4], respectiv acestea și 2,5 dinitroacridonă (IV) [4].

Corelarea reactivității cu deplasarea chimică RMN [5—9] și posibilitatea de analiză cantitativă *in situ* a amestecurilor, oferită de R.M.N. [10], ne-au sugerat înregistrarea și interpretarea spectrelor RMN (¹H) ale 2- și 4-nitroacridonei în scopul explicării decurgerii nitrării acridonei, respectiv analizei produșilor acestei nitrări.

Menționăm că cele două nitroacridone sînt primele acridone substituie pentru care se face o analiză completă a spectrului RMN (¹H). Analiza completă a spectrelor RMN a acridonelor substituie poate prezenta interes și sub aspectul stabilirii structurii alcaloizilor acridonici, de exemplu, întrucît modul de influențare a parametrilor RMN de către substituent poate fi caracteristic tipului de substituție (vezi [11, 12]). De altfel, spectrele RMN ale alcaloizilor acridonici au fost folosite în acest sens [12, 13] și fără o analiză completă.

Rezultate și discuția lor. Cele două cicluri marginale din nitroacridone se consideră a fi independente unul față de celălalt (vezi [6, 9]), spectrele lor RMN, de pseudoordinul I, fiind analizate ca sisteme de patru spini, ABCD, pentru ciclul nesubstituit, respectiv de trei spini, ABC, pentru ciclul substituit, cărora li se aplică ca perturbații de ordinul întâi cuplările intercycluri între protonul H₁₀(NH) și protonii ciclurilor marginale — H_i (unde i = 1—8).

Spectrul RMN (¹H) și diagrama de scindare a 4-nitroacridonei (I) sînt redată în fig. 1.

* Nota XLIII: I. Goia și M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. 17 (1), (1972).

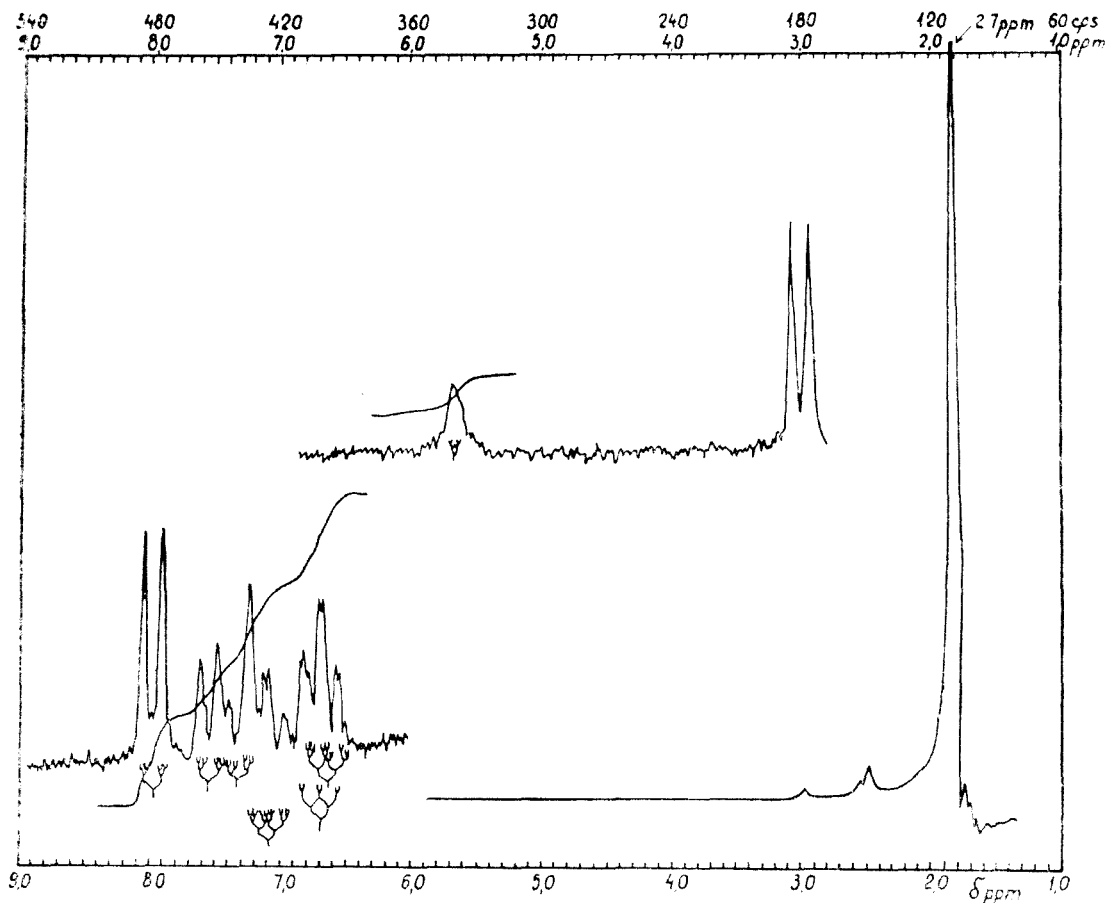


Fig. 1. Spectrul RMN (^1H) și diagrama de scindare a 4-nitroacridonei.

Semnălele (pikurile) RMN au fost atribuite protonilor individuali pe baza dezecranării puternice exercitate de grupa carbonil ciclică [9, 12, 14] asupra protonilor învecinați, constantelor de cuplare (J_{HH}) respectiv despiciării semnălelor, efectelor introducerii substituentului ($-\text{NO}_2$) în cele două poziții diferite ale nucleului acridonic, intensității semnălelor și comparării cu parametrii R.M.P. ai acridonei și tioacridonei [6,9]. Rezultatele interpretării spectrelor RMN (^1H) ale celor două nitroacridone și a acridonei [6, 9] sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Deplasările chimice RMN (valori δ , în cps sau ppm) și constantele de cuplare (J , în cps) au fost obținute direct din spectrele experimentale. Deplasările chimice (δ) cresc spre valori mici ale cîmpului față de tetrametilsilan (T.M.S.) pentru care $\delta = 0$.

Deplasările chimice (δ , cps) ale protonilor compușilor examinați

Deplasarea chimică în cps. / Compusul	δ_{H_1}	δ_{H_2}	δ_{H_3}	δ_{H_4}	δ_{H_5}	δ_{H_6}	δ_{H_7}	δ_{H_8}	δ_{H_9}	$\delta_{H_{10}}$	a) δ'_{tot}	$\sum_{i=5}^{10} \delta_{H_i}$
acridonă	504,20	443,70	473,80	460,40	460,40	473,80	443,70	504,20	712,50	4033,00	respectiv 4016,30	1882,10
2-nitroacridonă	542,25	—	512,85	463,45	460,20	477,65	448,85	501,25	744,60	4150,25		1887,95
4-nitroacridonă	528,00	452,00	528,00	—	489,65	475,00	448,65	502,50	688,00	4111,80	1915,80	b)

$$a) \delta'_{tot} = \delta_{tot} - \delta_{HX}, \text{ iar } \delta_{tot} = \sum_{i=1}^{10} \delta_{H_i}$$

b) Din această valoare se scade contribuția compresiunii sterice (~ 30 cps, vezi mai departe) pentru a avea valori comparabile, obținându-se astfel suma comparabilă, $\sum_{i=5}^8 \delta_i$, de 1885,80 cps.

ACRIDONE (XLIV)

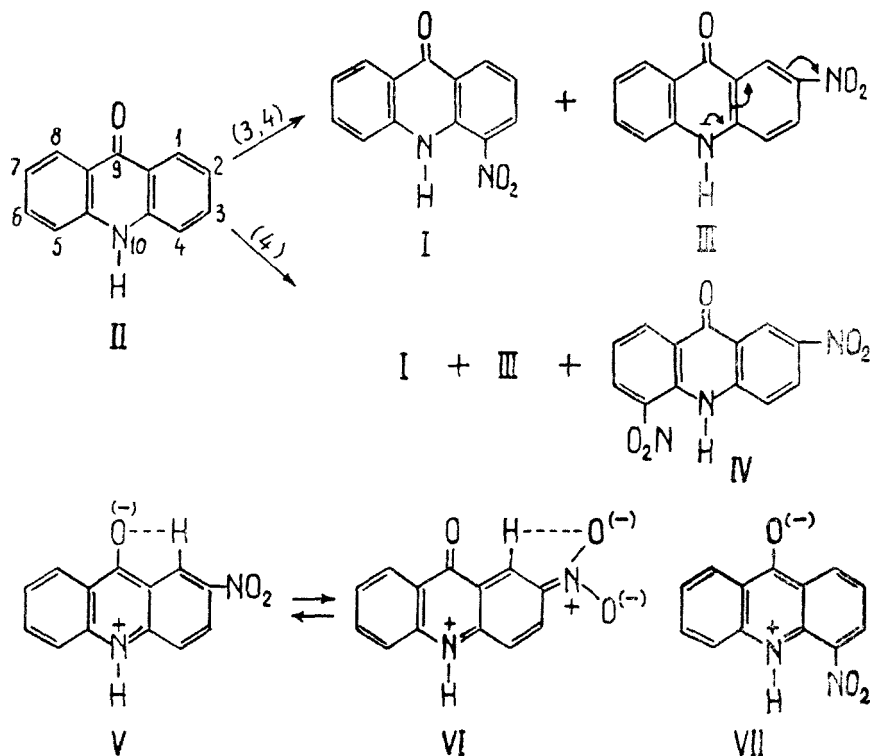
Tabel 2

Constantele de cuplare (J) ale protonilor din acridonă, 2-nitroacridonă și 4-nitroacridonă, în cps

Const. de cuplare în cps. / Compusul	J_{12}	J_{13}	J_{11}	J_{23}	J_{21}	J_{34}	$J_{7,8}$	$J_{6,8}$	$J_{5,8}$	$J_{6,7}$	$J_{5,7}$	$\frac{1}{2} J_{5,6}$	$\begin{matrix} J_{1,10} \\ J_{5,10} \\ J_{8,10} \end{matrix}$	$J_{2,10}$	$J_{3,10}$	$J_{4,10}$	$\begin{matrix} J_{6,10} \\ J_{7,10} \end{matrix}$
acridonă	8,0	1,6	0,4	6,2	1,6	8,3	8,0	1,3	0,4	6,2	1,6	8,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
2-nitroacridonă	—	2,3	0,4	—	—	9,3	8,1	1,6	0,4	6,6	1,6	8,2	0,4	—	0,4	0,5	0,4
4-nitroacridonă	8,2	1,4	—	8,0	—	—	8,3	1,6	0,4	7,0	1,6	8,3	0,4	1,0	0,5	—	0,4

105

Remarcăm ca foarte interesantă dedublarea semnalelor corespunzătoare rezonanței protonilor H_1 și H_3 din 2-nitroacridonă, pe care noi o presupunem a se datora unei pseudotautomerii, care implică pentru una dintre forme (V) legătura de hidrogen între H_1 și oxigenul carbonilic, iar pentru cealaltă formă (VI), legătura de hidrogen între H_1 și un oxigen al grupei nitro*. (Vezi și [15]). Valorile deplasărilor chimice ale protonilor H_1 și H_3 pentru forma preponderentă ($\sim 70\%$) sînt date în tabelul I, iar pentru cealaltă formă ($\sim 30\%$) ele au valorile $\delta_1^* = 531,2$ cps și $\delta_3^* = 517,7$ cps. Această pseudotautomerie determină și o oarecare lărgire a celorlalte semnale în spectrul RMN al 2-nitroacridonei.



Influența grupei nitro asupra deplasării chimice. Examinînd tabelul 3 se constată că grupa nitro de pe nucleul benzenic al ciclului acridonic are o influență similară asupra deplasării chimice a protonilor acestui nucleu cu aceea din nitrobenzen [14a, 15–17], respectiv nitrotiofeni [18].

* Formulele V și VI corespund structurilor limită care explică formarea legăturilor de hidrogen menționate.

Tabel 3

Efectul substituentului $-\text{NO}_2$ asupra rezonanței protonilor aromatiei (deplasarea relativă față de rezonanța protonilor corespunzători în compuși nesubstituiți, în ppm)

Compusul	Deplasarea relativă a rezonanței protonilor din			Literatura
	orto	meta	para	
nitrobenzen z)	0,80	0,15	0,30	[16]
"	0,96	0,30	0,42	[15, 17]
"	1,00	0,30	0,40	[14a]
2-nitroacridonă	0,64resp 0,65	0,05	—	lucrarea prezentă.
4-nitroacridonă	0,90	0,14	0,40	
2-nitrotiofen	0,82	—0,03	0,30	[18]
3-nitrotiofen	0,95resp 0,60	0,03	—	

z) De menționat diferența substanțială între datele [16] și [14a, 15, 17], referitoare la nitrobenzen.

Această influență este în funcție de poziția pe care grupa nitro o ocupă, ea și în cazul tiofenului [18]. Astfel, deplasările rezonanței protonilor acridonice din nucleul substituit, provocate de grupa nitro în 4-nitroacridonă sînt similare celor din 2-nitrotiofen, iar în 2-nitroacridonă celor din 3-nitrotiofen. Avînd în vedere faptul că influențele substituenților asupra deplasării chimice în sistemele aromatice se transmit în special prin efecte de conjugare [17—19] putem aprecia că aceste efecte se transmit în ciclurile marginale substituite ale acridonei ca în benzen și tiofen.

Influența grupei nitro asupra ciclului marginal nesubstituit (vezi $\sum_{i=5}^8 \delta_i$, — tabel 1) este redusă, ea transmițîndu-se prin efecte de conjugare.

Deplasarea destul de puternică ($\sim 0,5$ ppm) spre cîmp inferior a rezonanței H_5 din 4-nitroacridonă o atribuim unui efect de compresie sterică (vezi [17, 19b]) imprimat de grupa nitro, voluminoasă, spațial apropiată.

Influența grupei nitro de pe ciclul marginal pe cel median al acridonei poate fi urmărită în deplasarea provocată asupra rezonanței protonului H_{10} (N—H) și în modificarea efectului dezecranator al grupei >C=O acridonice. Examinarea tabelului I arată că rezonanța protonului N—H, în nitroacridone este serios deplasată față de acridonă. În 2-nitroacridonă (32 cps) această deplasare se explică prin efectul de conjugare normal al grupei nitro, care provoacă o micșorare a densității de electroni și deci o dezecranare la nivelul N—H-lui (Vezi III).

În 4-nitroacridonă are loc o deplasare inversă ($-24,5$ cps) celei din 2-nitroacridonă. Explicația acestei comportări constă în împiedicarea sterică a asocierii 4-nitroacridonei prin legături de hidrogen sau prin interacțiuni dipolare (vezi [9]), respectiv în retardarea efectelor electronice —

care favorizau această asociere — prin efectele de câmp ale grupei nitro din poziția 4.

În acest fel scade contribuția structurii betainice (VII) la starea reală a moleculei de 4-nitroacridonă, în raport cu acridona, respectiv a asocierii, care, ambele, au drept efect întărirea legăturii N—H și deci deplasarea rezonanței H_{10} spre câmpuri mai înalte. Așa cum era de așteptat — pe baza caracterului electronoatrăgător al grupei — NO_2 , respectiv scăderii asocierii — în ambele nitroacridone are loc o întărire a caracterului de dublă legătură a grupei $>C=O$, reflectată în micșorarea efectului dezeranant [9] al acesteia asupra orto-protonilor (H_8) (vezi tabel 1).

Se știe că deplasările chimice RMN (1H) se pot corela cu densitățile de sarcină [5—9, 18, 19], ele putând servi pe această bază la aprecierea reactivității compușilor organici [6, 7, 9, 15, 19]. Reactivitatea de ansamblu a moleculelor organice se poate aprecia din valoarea deplasării chimice totale (δ_{tot}). În scara δ , de exemplu, reactivitatea față de reacțanții electrofilii este maximă când δ_{tot} este minimă. Pentru a avea date comparabile pentru compușii substituiți și nesubstituiți se determină deplasarea chimică totală comparabilă, $\delta_{tot} = \delta_{tot} - \delta_{H^*}$, unde δ_{H^*} este deplasarea chimică a protonului compusului nesubstituit, din poziția corespunzătoare substituentului din nitroacridonă [9].

La examinarea din acest punct de vedere a tabelului 1 se constată, conform așteptărilor, o puternică dezactivare a moleculei nitroacridonelor față de substituția electrofilă. Dintre cele două nitroacridone mai reactivă este 4-nitroacridona, ceea ce ne arată că la nitrarea acridonei cu formare și de 2,5 dinitroacridonă, aceasta rezultă prin nitrarea 4-nitroacridonei (vezi și [3]). Formarea 2- și 4-nitroacridonei în această nitrare [3, 4] se înțelege simplu pe baza deplasărilor chimice RMN (1H) minime în pozițiile 2- și 4- ale acridonei (II) [6, 9].

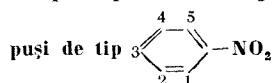
Amestecul de acridonă, 2- și 4-nitroacridonă rezultat la nitrare se poate analiza cantitativ foarte simplu cu ajutorul RMN (vezi [10]) întrucât componenții au pikuri caracteristice ce nu se suprapun, corespunzătoare rezonanței N—H-lui (H_{10}) lor. (Vezi tabel 1).

Influența grupei nitro asupra constantelor de cuplare. Influența grupei nitro asupra constantelor de cuplare a protonilor în nucleul benzenic substituit din ciclul acridonic este aproximativ aceeași cu a grupei nitro în nitrobenzen (vezi tabel 4).

Întrucât răspunzătoare pentru modificarea constantelor de cuplare de către substituent sînt în principal efectele inductive ale acestuia [17, 20, 21] putem conchide că transmiterea lor în benzen și ciclul marginal substituit al acridonei este similară. Conform așteptărilor aceste efecte inductive nu se transmit în celălalt ciclu marginal întrucât constantele de cuplare din acesta, J_{ij} ($i \neq j$ și $i, j = 5-8$), sînt practic identice cu cele din acridona nesubstituită. Această transmitere foarte redusă a efectelor electronice ale substituentului de la un ciclu marginal la celălalt (vezi și influența grupei nitro asupra deplasării chimice a protonilor din ciclul marginal nesubstituit) justifică însăși ideea de interpretare a spectrelor RMN a com-

Tabel 4

Modificarea constantelor de cuplare provocată de grupa nitro în diferite com-



Compusul	Modificarea constantelor de cuplare						Literatura
	J ₁₂	J ₁₃	J ₁₄	J ₁₅	J ₂₃	J ₂₄	
nitrobenzen	0,82	-0,19	-0,14	1,03	-0,07	0,11	[17, 21]
	0,82	-0,22	-0,21	0,98	-0,10	0,05	[16]
2-nitroacridonă	1,00	—	0,00	0,70	—	—	lucrarea
4-nitroacridonă	1,80	-0,20	—	—	-0,20	—	prezentă

pușilor acridonici, care consideră independente cele două cicluri marginale (vezi [6, 9]).

Referir la constantele de cuplare a H₁₀ (N—H din ciclul median) menționăm că nici ele nu sînt modificate de substituent, cu o singură excepție, J_{2,10}, în 4-nitroacridonă. Motivele care provoacă importanta creștere (0,6 cps) a J_{2,10} nu sînt clare, aceasta putîndu-se datora unei conjugări îmbunătățite între pozițiile 2 și 10 ca urmare a intervenției grupei nitro din 4.

Parte experimentală (vezi și [9]). Spectrele RMN(¹H) au fost înregistrate* cu un aparat Jeol NMC-60 HL, de 60 MC/S, folosind ca solvent dimetilsulfoxidul (DMS) nedeuterat, iar ca standard extern T.M.S.

S-a lucrat pe soluții saturate, la temperatura de 20°C, cu excepția 4-nitroacridonei, al cărei spectru a fost înregistrat la 60°C.

Acridona [22] și nitroacridonele [3,22] au fost preparate conform literaturii citate.

(Intrat în redacție la 6 noiembrie 1971)

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

1. F. H. Slinger (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat., 821. 963, 14 oct. 1959; Chem. Abstr., **55**, 1007e (1961); S. Toda (Nippon Kayaku Co. Ltd.), Japan Pat. '69, 14. 706, 30 iun. 1969; Chem. Abstr., **71**, art. 125. 995a (1969).
2. B. McKnight, F. H. Slinger (Imp. Chem. Ind. Ltd.), Brit. Pat. 868. 478 17 mai 1961; Chem. Abstr., **56**, 1568d(1962); C. Zickendracht (CIBA Ltd.), Ger. Pat., Offen 1.802.562, 4 iun. 1969; Chem. Abstr., **71**, art. 125.993y (1969)
3. K. Lehstedt, Ber. dtsh. chem. Ges., **64**, 2381 (1931).
4. M. Ionescu și I. Panea, urmează a se publica.
5. C. E. Bennett și P. J. Elving, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 3213 (1960).

* Pentru această posibilitate autorii aduc și pe această cale mulțumiri prof. dr. doc. I. Z u g r ă v e s c u, lector I. D r u ț ă și fizician I. B ă r b o i.

6. J. P. Kokko și J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1119 (1963).
7. J. Kuthan și V. Skála, *Z. Chem.*, **6** 422 (1966).
8. P. J. Black, R. D. Brown și M. L. Heffernan, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1305 (1967); H. H. Mantsch, W. Seifert și V. Zanker, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1137 (1967).
9. I. Panea, I. Goia și M. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, (1972) sub tipar.
10. G. A. Ward, *Internat. Laboratory*, **1971**, 72.
11. S. Gronowitz și N. Gjos, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2823 (1967).
12. R. H. Prager și H. M. Thredgold, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1503 (1969).
13. S. C. Pakrashi, S. K. Roy, L. F. Johnson, T. George și C. Djerrassi, *Chem. Ind.*, **1961**, 464; T. R. Govindachari, B. R. Pai și B. S. Subramaniam, *Tetrahedron*, **22**, 3245 (1966); K. H. Pegel și W. G. Wright, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 2327; C. S. Oh și C. V. Greco, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 261 (1970); T. R. Govindachari, N. Viswanathan, B. R. Pai, V. N. Ramachandran și P. S. Subramaniam, *Tetrahedron*, **26**, 2905 (1970).
14. a) D. W. Mathieson *Nuclear Magnetic Resonance For Organic Chemists*, Academic Pres Inc., Londra, 1967, cap. 3; b) S. Goodwin, J. N. Schoolery și L. F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3065 (1959); S. C. Pakrashi, J. Bhattacharyya, L. F. Johnson și H. Budzikiewicz, *Tetrahedron*, **19**, 1011 (1963); R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard, P. H. Given, J. R. Jones și R. W. Wedel, *ibidem*, **21**, 1833 (1965); A. Schönberg și K. Junghans, *Chem. Ber.*, **99**, 1015 (1966); J. A. Diment, E. Ritchie și W. C. Taylor, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1719 (1967).
15. L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Londra, 1963, p. 62-65; B. I. Ionin și B. A. Eršov, *Ia.M.R.-Spectroscopia v organičeskoj himii*, *Izdatelstvo Himia*, Leningrad, 1967, p. 62-69.
16. B. Salier și J. Paviot, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1676 (1968).
17. S. Castellano, C. Sun și R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters*, **51**, 5205 (1967).
18. R. A. Hoffman și S. Gronowitz, *Arkiv Kemi*, **15**, 45 (1959); S. Gronowitz și R. A. Hoffman, *idem*, **16**, 539 (1960).
19. a) H. Spiesecke și W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **35**, 731 (1961); b) T. Schaeffer, W. F. Reynolds și T. Yonemoto, *Can. J. Chem.*, **41**, 2969 (1963).
20. S. Castellano și J. Lorenc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3552 (1965); S. Castellano și C. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4741 (1966); S. Castellano și R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters*, **51**, 5211 (1967); M. A. Cooper și S. L. Mannatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6325 (1969).
21. G. E. Maciel, J. W. McIver, jr., N. S. Ostlund și J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4506 (1970).
22. A. Albert, *The Acridines*, ed. 2, E. Arnold (Publishers) Ltd., Londra, 1966, p. 50, 51.

АКРИДОНЫ (XLIV)

Спектры протонного магнитного резонанса нитроакридонов

(Резюме)

Проведён полный анализ ЯМР (¹H) спектров 2-и 4-нитроакридонов. Полученные результаты служат для объяснения способа протекания нитрации акридонов и для выявления возможности количественного ЯМР анализа смеси, полученной при нитрации.

В дальнейшем рассматривается влияние нитрогруппы на химическое смещение и на постоянные сцепления акридоновых протонов.

ACRIDONES (XLIV)

Les spectres de résonance magnétique protonique des nitro-acridones

(R é s u m é)

Le présent travail donne une analyse complète des spectres RMN (^1H) de la 2-et 4-nitro-acridone. Les résultats ainsi obtenus servent à l'explication de la façon dont s'effectue la nitration de l'acridone et à la mise en évidence de la possibilité d'analyse quantitative RMN du mélange résultant de cette nitration.

On examine ensuite l'influence du groupe nitro- sur le déplacement chimique et sur les constantes de couplage des protons acridoniques.

REAȚII FOTOCHIMICE ÎN SERIA DERIVAȚILOR
o-NITROBENZILIDEN-ACETALILOR (XXIII*)
[Tri-O-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitolul]

Acad. IOAN TĂNĂSESCU și ALEXANDRU OTEA

Continuând cercetările întreprinse privind acetalizarea polioliilor cu aldehide aromatice orto nitate, atenția noastră s-a îndreptat asupra 2,4-dinitrobenzaldehydei. Acetalizarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu sorbitolul s-a efectuat după metoda lui Tollens și Apel [2] în prezența acidului sulfuric de concentrație 75%, metodă preconizată și la acetalizarea o-nitrobenzaldehydei cu același alcool polihidroxic, de I. Tănăsescu și E. Macovski [3].

Produsul reacției, de culoare crem-portocalie, criptocristalin, are p.t. $\approx 135^\circ$, cu prealabilă contracție, ceea ce face probabilă prezența unor stereoisomeri în amestec. Purificarea produsului de reacție evidențiază într-adevăr existența mai multor izomeri, care au fost obținuți prin recristalizare fracționată.

Prin recristalizare din etanol se obține o fracțiune cu p.t. $135-140^\circ$. Se continuă recristalizarea fracționată cu alcool izoamilic, când se mai izolează încă trei fracțiuni care au următoarele puncte de topire: $191^\circ-195^\circ$, $202^\circ-205^\circ$ și $235^\circ-237^\circ$. Frajeciunile obținute nu au puncte de topire nete și toate înainte de topire suferă contracție, înmuiere și chiar închidere la culoare.

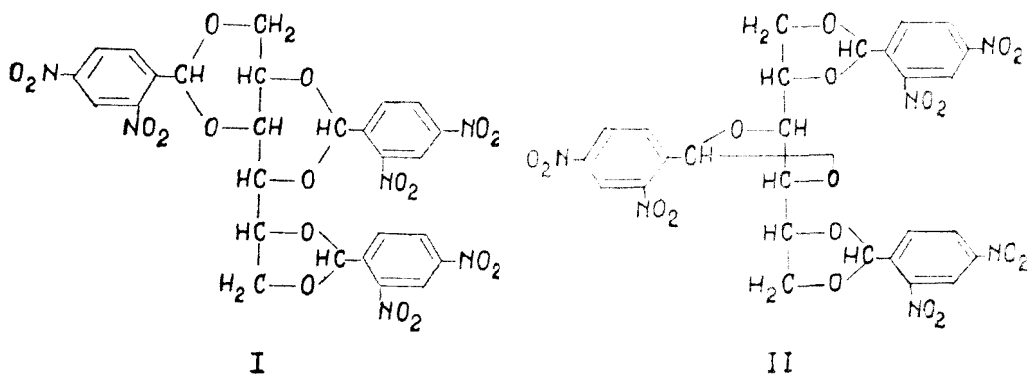
Culoarea acetalului variază de la o fracțiune la alta. Astfel izomerul cu p.t. $135^\circ-140^\circ$ este de culoare crem-portocalie, iar izomerul cu p.t. $235^\circ-237^\circ$ este de culoare albă-crem. Frajeciunile intermediare prezintă o deschidere a culorii lor, cu atât mai accentuată, cu cât punctele de topire sînt mai ridicate.

Analiza elementară cantitativă și determinarea greutății moleculare indică formarea unui triacetal. Tri-O-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitolului îi atribuim formula I, care este în concordanță cu datele experimentale

* Nota XXII: vezi [1].

și cu regulile constatate și codificate privind formarea și stabilitatea ciclurilor acetalice [4—7].

Considerăm că alături de 1:3—2:4—5:6-tri-0-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitol (I) se formează și 1:2—3:4—5:6-tri-0-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitol (II), deși, după regulile amintite, în cazul acestui acetal apar două cicluri α și un ciclu αT , care, evident, sînt mai puțin privilegiate decît ciclurile βC și β . Cu toate acestea, formarea acetalului II nu o excludem întru totul, deoarece formarea ciclurilor acetalice depinde și de natura compusului carbonilic. B a r k e r și colaboratorii [6] arată că grupările voluminoase trebuie să aibă un rol important în formarea ciclurilor α și αT în cazul cetalilor. Gruparea 2,4-dinitrofenil fiind tot o grupare voluminoasă, probabil că determină un efect asemănător.



După atomii de oxigen βC care se situează la o distanță de 2,51 Å, în ordinea distanțelor urmează atomii de oxigen αT , care se situează la o distanță de 2,83 Å [6]. Pentru o mai mare apropiere a celor doi atomi de oxigen, cerută de formarea unui ciclu dioxolanic, este necesară o rotire de 60° în jurul legăturii $C_{(3)} - C_{(4)}$, cerută de configurația treu a acestor atomi de carbon. Energia necesară rotirii, pentru a permite formarea ciclului acetalic, va putea fi atinsă de un număr de molecule, ca în cazul 1:2—3:4—5:6-tri-0-izopropiliden-sorbitolului [8].

Admițînd formarea celor două structuri (I și II) și luînd în considerație atomii de carbon $C_{(2)}$ benzilidenici asimetrici din ciclurile acetalice, devine evidentă existența unui număr relativ mare de stereozomeri, fapt semnalat de D. R ă d u l e s c u, I. T ă n ă s e s c u și colaboratorii [9—14].

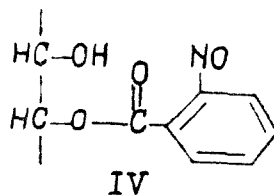
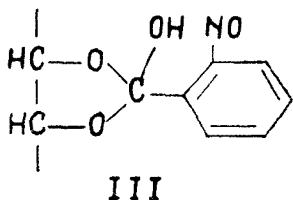
Acetalizarea s-a mai efectuat și în prezența altor agenți de condensare ca: P_2O_5 și acid polifosforic. În toate cazurile prin recristalizare fracționată reușim să separăm cel puțin doi izomeri.

Sub acțiunea radiațiilor solare, sau a radiațiilor ultraviolete, asupra acetalului în soluție benzenică se depune un precipitat galben-verde, crip-tocristalin.

Este de remarcat că acetalul cu p.t. 135—140°, este cu mult mai solubil în benzen și în alți solvenți, decât izomerii săi cu p.t. mai ridicat.

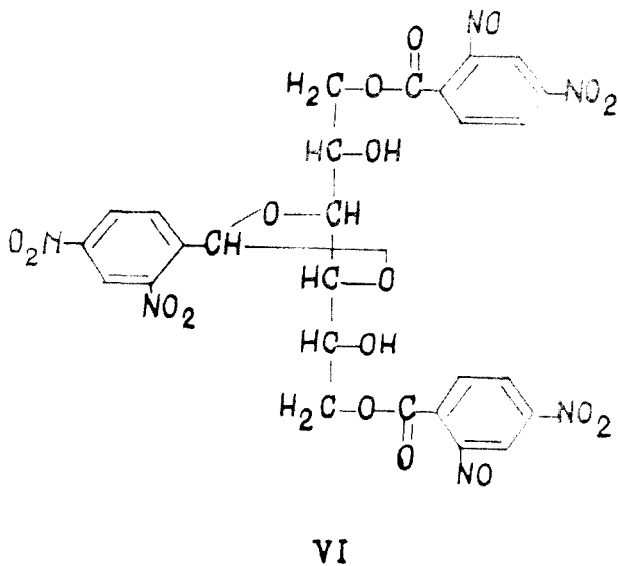
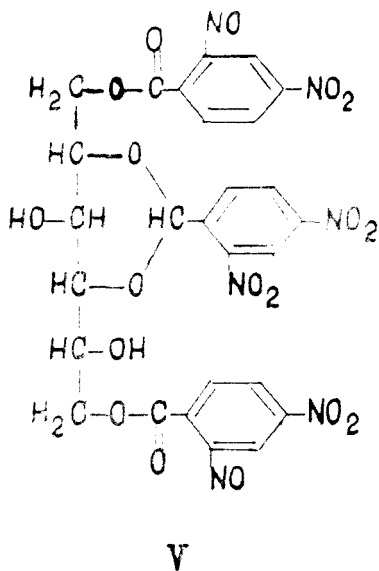
Diferența de comportament între izomerii acetalului se constată și în cursul izomerizării fotochimice. Izomerul cu p.t. jos se fotoizomerizează mai repede decât izomerii cu p.t. ridicat. Este foarte probabil ca aceștia să treacă în cursul iradierii în izomerul cu p.t. jos, mai labil și deci mai susceptibil la fotoizomerizare [9, 10].

În urma fotoizomerizării rezultă grupuri hidroxil și nitrozo.



Într-un studiu efectuat pe 1:2-cis-0-(o-nitrobenziliden)-ciclohexan-diol de S. M a g e r și M. I o n e s c u [1] se arată că dintre cele două structuri în discuție [15] — cea dioxolanică (III) [16—19] și cea esterică (IV) [20] — în cursul fotoizomerizării se formează cea din urmă.

Izomerilor fotochimici le atribuim dintre mai multe structuri posibile structurile V și VI. Din cele trei cicluri acetalice se deschid două, punând în libertate două grupări hidroxil, evidențiate printr-o reacție de benzoilare (VII) și două grupări nitrozo, care prin condensare cu anilina formează azoderivați (VIII).

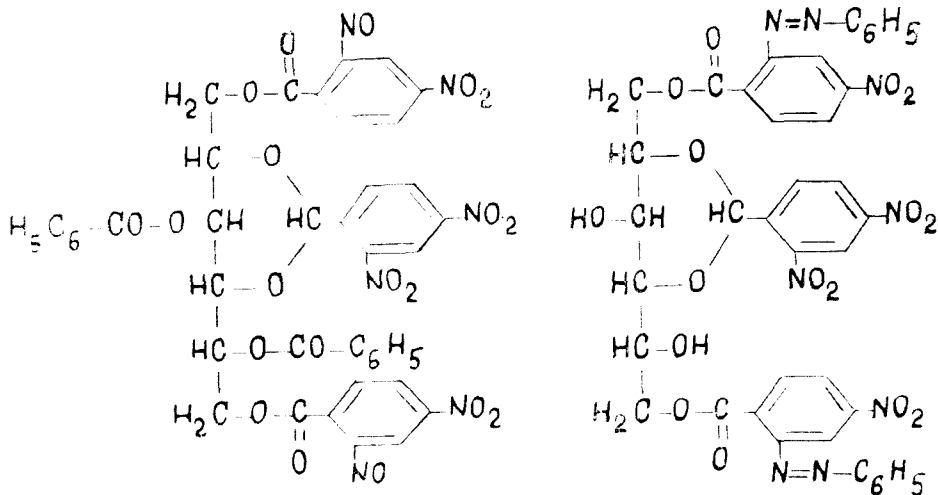


Se remarcă în cele două formulări (V, VI) ale izomerilor fotochimici absența grupărilor hidroxil primare, ceea ce concordă întru totul cu faptele experimentale. Fotoizomerii nu dau reacțiile caracteristice hidroxililor primari [15, 21, 22].

Pentru punerea în evidență a ciclurilor acetalice care nu au reacționat la insolare s-a făcut o hidroliză în mediu apos alcoolic a izomerului fotochimic cu acid clorhidric (1:1). După adăugare de fenilhidrazină, se formează fenilhidrazina 2,4-dinitrobenzaldehydei. Această reacție s-a efectuat cu izomerul fotochimic, cu dibenzoil, ditosil și azo derivatul produsului de insolare. În toate cazurile se formează fenilhidrazona, de culoare roșie, caracteristică 2,4-dinitrobenzaldehydei, ceea ce ne arată că în izomerul fotochimic și în derivații săi există cicluri acetalice (2,4-dinitrobenzilidenice) care n-au suferit fotoizomerizare. Prezența ciclurilor acetalice a mai fost pusă în evidență și prin metoda lui Tseu și Chow [23].

Izomerul fotochimic supus în mediu alcoolic unei hidrolize alcaline, pune în libertate anionul o-nitrozo-p-nitrobenzoic.

Tri-O-(2,4-dinitrobenziliden)-acetalii sorbitolului, izomerul fotochimic, precum și toți derivații săi, sînt substanțe foarte puternic electrizabile, fenomen semnalat și în memoriile anterioare publicate de I. Tănăsescu și colaboratorii.



VII

VIII

Observații anterioare [14, 24] ne arată că acetalii nitrobenzilidenici sînt ușor hidrolizabili dacă funcția nitro este redusă la funcția amino. Ca agent reducător s-a utilizat triclorură de titan în mediu de alcool izoamilic și acid acetic. După reducere, care este urmată de hidroliză, sorbi-

tolul se găsește în stratul apos, care după neutralizare se aduce la sec în vacuum. Reziduul care conține sorbitolul se extrage cu piridină anhidră, cu care formează un complex molecular, descris de H. H. S t r a i n [25].

Identificarea polioliului se face cu ajutorul aldehidei benzoice în mediu acid. Se formează dibenziliden sorbitol [26].

În concluzie, sorbitolul se recurgează nemodificat și deci în cursul fotoizomerizării nu a suferit epimerizare.

Partea experimentală.

Tri-0-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitolul (I și II) A Într-un flacon conic de 50 cm³ se solvă 2 g sorbitol fin pulverizat în 15 cm⁴ acid sulfuric de conc. 75%, la care se adaugă, agitând, în porțiuni mici 7 g 2,4-dinitrobenzaldehydă. Se lasă la întuneric la temperatura camerei, timp de 24 ore. Conținutul flaconului se toarnă într-un pahar Berzelius cu apă. După decantare se spală de mai multe ori pe pîlnie cu apă pentru a îndepărta sorbitolul nereacționat. 2,4-Dinitrobenzaldehyda în exces se îndepărtează prin spălare pe pîlnie cu etanol rece. Randament 4,64 g (59%).

Separarea unor izomeri ai tri-0-(2,4-dinitrobenziliden)-sorbitolului prin recristalizare fracționată. a) Prin fierbere în 50 cm³ etanol a 0,5 g acetal, o parte din substanță se solvă. După recristalizare se repetă operațiunea cu adăugare de cărbune activ. Această fracțiune are p.t. 135°–140°. Substanța se prezintă sub forma unei pulberi foarte fine, de culoare slab portocalie, ușor solubilă în benzen, cloroform, eter, dioxan, acetonă și piridină. C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) Calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73. Găsit C 45,01, H 3,05, N 11,77; greutatea moleculară 723 (Rast, în camfor).

Partea greu solubilă în etanol se recristalizează fracționat din alcool izoamilic, obținându-se încă trei fracțiuni:

b) Frațiunea cu p.t. 191°–195°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5), calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73, găsit C 44,58, H 3,28, N 11,84; greutatea moleculară 730 (Rast, în camfor).

c) Frațiunea cu p.t. 202°–206°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73 găsit C 45,49, H 2,80, N 11,62. greutatea moleculară 720 (Rast, în camfor).

d) Frațiunea cu p.t. 235°–237°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73, găsit C 45,17, H 3,29, N 11,52. Acest izomer este foarte greu solubil în etanol, se solvă în benzen și cloroform, însă mai greu decît izomerii cu p.t. mai scăzute.

B) Se mojarază 0,5 g sorbitol cu 1,8 g 2,4-dinitrobenzaldehydă și 6 g P₂O₅. Amestecul obținut se încălzește într-un flacon conic de 50 cm³ la 45°–55° timp de 16 ore. Prin prelucrarea produsului de reacție, ca mai sus, se reușește separarea izomerilor cu p.t. 135°–140° și cu p.t. 191°–195°. Randament 0,71 g (36%).

a) Frațiunea cu p.t. 135°–140°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat N 11,73, găsit N 11,66.

b) Frațiunea cu p.t. 191°–195°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat N 11,73, găsit N 11,59.

C) Se mojarază întim 0,2 g sorbitol și 0,7 g 2,4-dinitrobenzaldehydă și se introduce într-un flacon conic cu dop rotat de 25 cm³. Se adaugă 4,5 g acid ortofosforic (85%), apoi în porțiuni mici 6 g P₂O₅. Se agită energic și se încălzește într-o etuvă la 45°–50°, timp de 16 ore. Produsul brut, brun-marou, se tratează cu 200 cm³ apă. După mai multe spălări prin decantare cu apă și spălare cu alcool pe filtru, se usucă în exicator la întuneric. Acetalul se prelucrează ca la punctul A, obținându-se o fracțiune avînd p.t. 135°–140°, cu prealabilă contracție, iar o altă fracțiune cu p.t. 192°–197°. Proba amestecurilor cu izomerii corespunzătoare, obținute pe altă cale, nu dă depresiune a punctului de topire. Randament 0,35 g (44%).

a) Frațiunea cu p.t. 135°–140°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat N 11,73, găsit N 11,44.

b) Frațiunea cu p.t. 192°–197°: C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat N 11,73 găsit N 11,31.

Comportamentul la insolare al izomerului cu p.t. 135–140°. 2:4-0-(2,4-dinitrobenziliden)-1:6-di-0-(o-nitrozo-p-nitro-benzoil)-sorbitolul (V). Se solvă 0,8 g acetal în 50 cm³ benzen anhidru, care după filtrare se expune radiațiilor solare în două ilacoane conice de 50 cm³ timp de 4–5 ore. După 3–5 minute soluția se colorează în verde, apoi în o nuanță galbenă, se tulbură și se precipită o substanță galbenă-portocalie. După filtrare se expune din nou radiațiilor solare. După trei expunerii se obține 0,45 g izomer fotochimic. Acesta se solvă în dioxan, din care se reprecipită cu benzen. P.t. 180°, cu prealabilă contracție. C₂₇H₂₀O₁₈N₆ (716,5) calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73 găsit C 44,97, H 3,56, N 11,29.

Comportamentul la insolare al izomerului cu p.t. 235 — 237°. 2:4-0-(2,4-dinitrobenziden)-1:6-di-0-(o-nitro-o-p-nitro-benzoil)-sorbitolul (V). Se solvă 0,4 g acetal în 75 cm³ benzen anhidru, care după filtrare se expune radiațiilor solare timp de 6 ore în două flacoane conice. După 20-30 minute soluția se colorează în galben-verde, se tulbură și se depune un precipitat foarte fin galben-portocaliu. După filtrare se expune din nou radiațiilor solare. Se obține 0,2 g izomer fotochimic. Se purifică ca mai sus. P.t. 180°, cu prealabilă contracție. C₂₇H₂₀O₁₂N₆ (716,5) calculat C 45,25, H 2,81, N 11,73 găsit C 44,83, H 3,21, N 11,45. Proba amestecurilor celor doi fotoizomeri nu dă depresiune a punctului de topire.

2:4-0-(2,4-dinitrobenziden)-1:6-di-0-(o-nitro-o-p-nitro-benzoil)-3:5-di-0-(benzoil)-sorbitolul (VII). 0,6 g izomer fotochimic se solvă în 10 cm³ piridină anhidră, la care se adaugă 1,5 cm³ clorură de benzoil, sub răcire. Se încălzește pe baia de apă la 70 — 80° timp de 7 ore. După răcire se toarnă în 40 cm³ acid sulfuric de conc. 10%. Benzoil derivatul obținut este ușor solubil în cloroform, din care se reprecipită cu eter etilic. P.t. 185°, randament 26%. C₃₁H₂₈O₂₀N₆ (924,5) calculat N 9,09 găsit N 8,78.

2:4-0-(2,4-dinitrobenziden)-1:6-di-0-[o-azofenil]-p-nitro-benzoil]-sorbitolul (VIII). Se solvă 0,2 g izomer fotochimic în 20 cm³ dioxan, la care se adaugă 2 cm³ anilină și 15 cm³ acid acetic glacial. Se încălzește timp de o oră pe baia de apă, după care se toarnă în apă rece. Derivatul azo după spălare cu apă și uscare, se solvă în benzen și se reprecipită cu eter de petrol. Substanța pură extrem de electrizabilă este de culoare portocalie-maro. S-a obținut 0,2 g. Randament 80%, p.t. 126 — 130°. C₃₉H₃₀O₁₆N₈ (866,7) calculat N 12,93 găsit N 12,55.

Reducerea și hidroliza izomerului fotochimic. Într-un balon de 250 cm³ prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,85 g izomer fotochimic, 60 cm³ alcool izoamilic și 12 cm³ acid acetic glacial. Se aduce la fierbere, se adaugă picătură cu picătură 35 cm³ tricloară de titan (soluție 15%), după care se mai fierbe o oră. Soluția se colorează în portocaliu, apoi în roșu închis. Acidul titanic separat în cursul reacției se îndepărtează prin filtrare. După răcirea soluției se adaugă 80 cm³ apă distilată și se neutralizează cu carbonat de sodiu. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă.

Stratul apos se separă de stratul de alcool izoamilic, care este colorat în vișiniu închis. Soluția apoasă și apele de spălare reunite se concentrează în vacuum la sec. După uscare se mojarază, apoi se extrage cu piridină anhidră la fierbere. Soluția piridinică se concentrează în vacuum.

Identificarea sorbitolului obținut în urma hidrolizei izomerului fotochimic. La 2 cm³ soluție piridinică concentrată, se adaugă picătură cu picătură sub agitare continuă 7 cm³ acid sulfuric de concentrație 75% și 0,2 cm³ aldehydă benzoică. După agitare energetică se lasă timp de 24 ore la 0°. Produsul de condensare are punctul de topire la 162° și corespunde dibenziliden-sorbitolului. Prin fierberea produsului de condensare cu apă se reușește separarea și celui de al doilea izomer al dibenziliden-sorbitolului sub formă de gel. Acesta după purificare se topește la 215° [27].

(Intrat în reacție la 6 noiembrie 1971,

BIBLIOGRAFIE

1. S. Mager și M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **11**, 533 (1966).
2. M. Apel și B. Tollens, Liebigs Ann. Chem., **269**, 35 (1896).
3. I. Tănăsescu și E. Macovski, Bull. Soc. chim. France, **47**, 457 (1930).
4. R. M. Hann și C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1909 (1944).
5. A. T. Ness, R. M. Hann și C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 765 (1948).
6. S. A. Barker, E. J. Bourne și D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., **1952**, 3865.
7. S. A. Barker și E. J. Bourne, J. Chem. Soc., **1955**, 905.
8. B. C. Pressman, L. Anderson și H. A. Lardy, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2404 (1950).
9. D. Rădulescu și I. Tănăsescu, Bul. Soc. Șt. Cluj, **2**, 216 (1924).

10. I. Tănăsescu și H. Tănăsescu, *Bul. Soc. Șt. Cluj*, **2**, 369 (1925).
11. I. Tănăsescu și E. Macovski, *Bull. Soc. chim. France*, **51**, 1556 (1932).
12. I. Tănăsescu și I. Jliescu, *Bull. Soc. chim. France*, **5**, 1446 (1938).
13. I. Tănăsescu și M. Ionescu, *Bull. Soc. chim. France*, **7**, 77, (1940).
14. I. Tănăsescu și S. Mager, *Studii și cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 69 (1962).
15. I. Tănăsescu și E. Macovski, *Bull. Soc. chim. France*, **51**, 1371 (1932).
16. E. Fischer, M. Bergmann și W. Lipschitz, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **51**, 45 (1918).
17. E. Fischer, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **53**, 1621 (1920).
18. H. Hibbert și N. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1607 (1929).
19. H. Hibbert și M. Greig, *Canadian J. Res.*, **4**, 254 (1931).
20. E. Bamberger și F. Elger, *Liebigs Ann. Chem.*, **475**, 288 (1929).
21. K. Stephan, *J. prakt. Chem.*, **60**, 248 (1899).
22. I. Tănăsescu și C. Anghel, *Bul. științ. Acad. R.P.R. Ser. mat. — fiz. — chimie II*, **1**, 67 (1950).
23. H. F. Tseou și T. S. Chow, *J. Chin. Chem. Soc.*, **5**, 179 (1937).
24. I. Tănăsescu și C. Costache, *Bul. științ. Acad. R.P.R. Ser. mat. — fiz. — chimie, II*, **10**, 799 (1950).
25. H. H. Strain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1756 (1934).
26. M. J. Meunier, *Ann. chim. phys.*, [6] **22**, 412 (1891).
27. J. K. Wolfe, R. M. Hann și C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1493 (1942).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СЕРИИ ПРОИЗВОДНЫХ о-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН-АЦЕТАЛОВ (XXIII)

Три-О-(2,4-динитробензилден)-сорбитол

(Резюме)

Пуѣм ацетализации сорбитола 2,4-динитробензальдегидом получается фотохимически активный три-о-(2,4-динитробензилден)-сорбитол (I и II). Под действием солнечных лучей только два (V, VI) из трёх ацеталовых циклов молекулы претерпевают фотохимические изменения, когда освобождаются гидроксильные и нитрозогруппы, от которых получаются производные. Восстановление нитрозо и нитро функций фотохимических изомеров до амино функции позволяет удобное освобождение полиола пуѣм гидролиза. Последнее вещество идентифицировано с помощью бензальдегида, когда образуется дибензилден-сорбитол. Следовательно, сорбитол не подвергся эпитимизации в течение фотозомеризации ацетала.

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES DANS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS O-NITROBENZYLIDÈNE-ACÉTALS (XXIII)

Le tri-O-(2,4-dinitrobenzylidène)-sorbitol

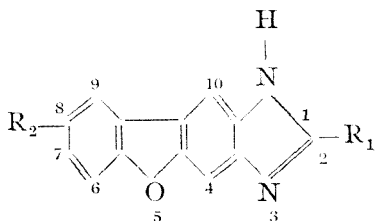
(R é s u m é)

Par l'acétalisation du sorbitol avec le 2,4-dinitrobenzaldéhyde il se forme du tri-O-(2,4-dinitrobenzylidène)-sorbitol (I et II) photochimiquement actif. Au cours de l'exposition aux radiations solaires des trois cycles acétaliques de la molécule, deux seulement (V et VI) subissent des transformations photochimiques, quand on met en liberté des groupements hydroxyliques et nitroso, à partir desquels on obtient des dérivés. La réduction des fonctions nitroso et nitro des isomères photochimiques à la fonction amino permet une libération facile du polyol par hydrolyse. Ce dernier est identifié avec du benzaldéhyde, quand il se forme du dibenzylidène-sorbitol. Le sorbitol n'a donc pas subi d'épitimérisation au cours de la photoisomérisation de l'acétal.

BENZOFURO-BENZIMIDAZOLES (I)
2-Aminomethyl-benzofuro/2,3-f/benzimidazole

VALER FĂRCĂȘAN and ILEANA BALĂZS

The benzofuro/2,3-f/benzimidazole ring system (I) has been little studied. Only the compounds I [1], II [1, 2], III ... VII [1], VIII [2, 3] and the 1-benzoylderivative of I [1] have been prepared, but their properties have not been examined.



I: $R_1 = R_2 = H$

IV: $R_1 = CH(CH_3)_2$; $R_2 = H$

V: $R_1 = C_6H_4NO_2$; $R_2 = H$

II: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$

V: $R_1 = (CH_2)_5CH_3$; $R_2 = H$

VIII: $R_1 = CH_3$; $R_2 = COCH_3$

III: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = H$

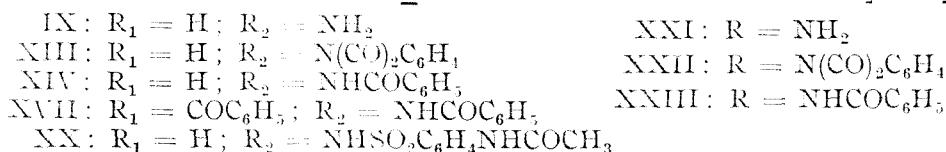
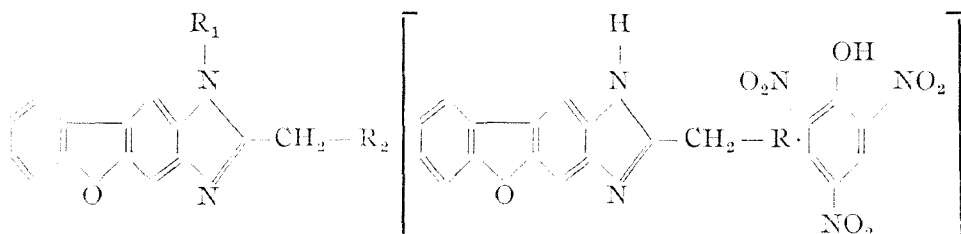
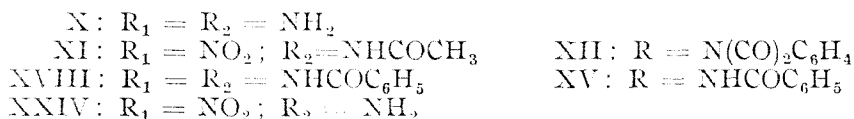
VI: $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = H$

For the investigations which we will carry out in this field, we are interested in obtaining the 2-aminomethyl-benzofuro/2,3-f/-benzimidazole (IX).

Hitherto two methods have been used for obtaining benzofuro-/2,3-f/benzimidazoles: the condensation of 2,3-diamino-dibenzofuran (X) with aldehydes [1] and the reduction of 2-nitro-3-acetamido-dibenzofuran (XI) [2].

For the preparation of IX we have followed a new route, namely the reaction of X with N-acylderivatives of methyl-2-amino-acetimidate hydrochloride.

By reacting X with methyl 2-phthalimido-acetimidate hydrochloride (XII), 2-phthalimidomethyl-benzofuro [2,3-f] benzimidazole



(XIII) was formed, which by hydrazinolysis afforded the aminoderivative IX. Looking for an improved method for obtaining IX, we prepared 2-benzamidomethyl-benzofuro [2,3-f] benzimidazole (XIV), by contacting X with both methyl 2-benzamido-acetimidate hydrochloride (XV) and hippuric acid (XVI). The acid catalysed hydrolysis of XIV afforded the amine IX, but the yields are not better than in the case of the hydrazinolysis of XIII.

A future paper will be devoted to the obtaining of N-acylderivatives of 2-aminomethyl-benzofuro [2,3-f] benzimidazole which could be of interest from a biological point of view. Such substances can be prepared by suitable acylation of IX. For this reason we have studied the reaction between IX and benzoyl chloride. Under the usual conditions three compounds may be formed: 2-benzamidomethyl-benzofuro [2,3-f] benzimidazole (XIV), 1-benzoyl-2-benzamidomethyl-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (XVII) and 2,3-dibenzamido-dibenzofuran (XVIII).

By reacting IX with benzoyl chloride in ratio 1:1,5 we isolated a monobenzoylderivative, which is identical (m.p., IR spectra) with the above prepared 2-benzamidomethyl-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (XIV). This fact points out an obvious difference between the nucleophilic character of the endocyclic and exocyclic nitrogen atoms and thus convenient selective acylations of IX may be expected.

In the same conditions IX reacts with p-acetamido-benzenesulfonyl chloride (XIX) to afford the sulfonamide XX.

The substances IX, XIII and XIV were characterized also by their monopicrates XXI, XXII and XXIII.

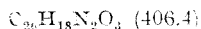
Experimental*.

2,3-Diamino-dibenzofuran (X)

To a suspension of 2 g 2-nitro-3-amino-dibenzofuran (XXIV) [4] in 40 ml ethanol heated on a steam-bath, 2 ml 98% hydrazine hydrate and a small quantity of nickel (from formiate) were added and boiled 1 hour. The hot solution was filtered and boiling water was added until slight opalescence. After cooling was filtered and 1.5 g (85%) pure X have been obtained as light-grey crystals, m.p. 166°C, identical with those reported in literature [4].

2,3-Dibenzamido-dibenzofuran (XVIII)

0.2 g X were dissolved in 2 ml anhydrous pyridine and under cooling 0.35 ml benzoyl chloride stepwise added. The mixture was allowed to stay at room temperature for 3 hours and then poured into diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol-water. After drying, m.p. 220°C.



Calcd. C 76.83 H 4.46 N 6.89

Found C 76.4 H 4.6 N 7.2

3-Phthalimidomethyl-benzofuro-[2,3-f]benzimidazole (XIII)

2 g methyl 2-phthalimido-acetimidate hydrochloride (XII) [5] suspended in 10 ml anhydrous ethyl ether were treated, under stirring and external cooling with water, with a solution of 1.5 g X in 20 ml anhydrous ethyl ether. The mixture was allowed to stay at room temperature for 24 hours, then filtered. The precipitate was boiled with a small quantity of ethanol, cooled and filtered; 2.2 g (80%) crude XIII were thus obtained. After recrystallization from dimethylformamide-water, glacial acetic acid and finally from ethanol, the pure substance, m.p. 310°C has been obtained. White-cream crystals, soluble in dimethylformamide, dioxane and glacial acetic acid, poorly in acetone, methanol and ethanol, insoluble in benzene and chloroform. For analysis the substance was dried at 160°C.

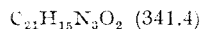


Calcd: C 71.93 H 3.57 N 11.44

Found: C 72.4 H 3.5 N 11.4

2-Benzamidomethyl-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (XIV)

a) 0.4 g X and 0.54 g hippuric acid were intimately mixed in a jar. The mixture was heated in a paraffin-bath at 185°C for 30 minutes and then at 160°C for 6 hours. The reaction product was boiled with 15 ml ethanol and hot filtered. The insoluble part was recrystallized from dimethylformamide-water. The pure XIV, 0.4 g (69%), melts at 235°C after drying at 120°C. The substance is soluble in dimethylformamide, acetone, glacial acetic acid and chloroform.



Calcd: C 73.90 H 4.43 N 12.31

Found: C 74.0 H 4.6 N 12.1

b) From 0.6 g methyl 2-benzamino-acetimidate hydrochloride (XV) [5] under the conditions given by the preparation of (XIII and recrystallization from dimethylformamide-water

* The melting points have been determined in capillaries and are uncorrected. For recording the IR spectra a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used; the substances have been prepared as KBr pellets.

in the presence of charcoal, 0.7 g (86%) XIV have been obtained. The mixed melting point with the substance prepared as described above (see a), shows no depression. The IR spectra of the two products are identical.

c) 0.12 g IX were dissolved in 2.5 ml anhydrous pyridine and under cooling 0.07 ml benzoyl chloride added. The mixture was allowed to stand at room temperature for 6 hours and then poured into diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered and macerated with diluted ammonia. The crude product — in which by TLC only XIV and unreacted IX were identified — has been recrystallized from ethanol. The mixed melting point with the substance prepared as described above (see a) and b) shows no depression and their IR spectra are identical.

2-Aminomethyl-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (XI)

a) 1 g XIII and 1.3 ml 50% hydrazine hydrate in 12 ml ethanol were boiled for 45 minutes and then the solvent removed under reduced pressure. The residuum was macerated with 20 ml diluted sodium hydroxide, filtered, washed with water and recrystallized from ethanol-water (1:3). After drying at 120°C, the pure substance, 0.53 g (81.5%), melts at 220°C.



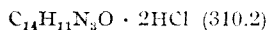
Calcd. C 70.86 H 4.67 N 17.71

Found C 70.8 H 4.9 N 17.4

b) To 150 ml boiling 40% sulfuric acid, a solution of 2 g XIV in 200 ml ethanol was stepwise added during 2.5 hours and the boiling continued for 30 minutes. After the removal of the ethanol, to the hot solution an excess of concentrated ammonia was added. By cooling 1 g (71.4%) crude IX precipitate. This has been recrystallized from ethanol-water. The mixed melting point with the substance prepared as described above (see a.) shows no depression. The IR spectra of the two products are identical.

2-Aminomethyl-benzofuro[2,3-f]benzimidazole dihydrochloride

0.2 g IX were boiled with 10 ml 20% hydrochloric acid. To the hot solution concentrated hydrochloric acid was added until complete precipitation. After cooling the precipitate was filtered, boiled with absolute ethanol and dried at 110°C. M.p. 301°C.

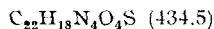


Calcd. Cl 22.86

Found Cl 22.4

2-[(p-Acetamido-benzenesulfonamido)methyl]-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (XX)

0.5 g IX in 4 ml anhydrous pyridine were treated at 40°C with a solution of 0.5 g p-acetamido-benzenesulfonyl chloride (XIX) in 2 ml anhydrous pyridine, cooled and allowed to stand at room temperature for 4 hours. The mixture was poured into 150 ml water and filtered. 0.5 g (55%) crude XX were thus obtained. After recrystallization from a small quantity of ethanol, the pure substance melts at 256°C.



Calcd. S 7.38

Found S 6.9

Picrates. General methods

a) 0.1 g derivative, 2–3 ml ethanol and 4 ml saturated solution of picric acid in water, were boiled. After cooling the picrate was filtered and recrystallized. For the analysis the substance was dried at 160°C.

b) The same conditions but without ethanol.

Starting compound	Pierate	Method	Recrystallization solvent and m.p. °C	Formula and molecular weight	N% $\frac{\text{Calcd}}{\text{Found}}$
IX	XXI	b	DMFA-Water 235	$C_{20}H_{14}N_6O_4$ 466.4	18.02 17.7
XIII	XXII	a	DMFA-Water then ethanol 271	$C_{24}H_{18}N_6O_{10}$ 596.4	14.12 13.8
XIV	XXIII	a	DMFA-water 253	$C_{27}H_{18}N_6O_9$ 570.5	14.74 14.5

DMFA — Dimethylformamide

(Received November 26, 1971)

REFERENCES

1. R. Weidenhagen and U. Weeden, Ber. dtsh. chem. Ges., **71**, 2347 (1938).
2. P. T. Parker, Iowa State Coll. J. Sci., **12**, 148 (1937).
3. H. Gilman, P. T. Parker, J. C. Bailie and G. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 2836 (1939).
4. W. Borsche and B. Schacke, Ber. dtsh. chem. Ges., **56**, 2498 (1923).
5. A. Balog, E. Vargha and I. Balazs, Stud. Cercet. Biochim. Acad. R.P.R., **1** (2), 97 (1958).

BENZOFURO-BENZIMIDAZOLI (I)

2-Aminometil-benzofuro[2,3-f]benzimidazolul

(Rezumat)

Se prepară 2-aminometil-benzofuro[2,3-f]benzimidazolul (IX) pe două căi: hidrazinoliza lui XIII și hidroliza lui XIV.

Substanțele XIII și XIV au fost obținute prin condensarea 2,3-diamino-dibenzofuranului (X) cu clorhidrații N-acilderivaților 2-aminoacetimidatului de metil corespunzător (XII respectiv XV).

Se dau condițiile în care se acilează selectiv la azotul exociclic 2-aminometil-benzofuro[2,3-f]benzimidazolul (IX) și se ajunge astfel la compușii XIV și XX.

БЕНЗОФУРО-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ (I)

2-Аминометил-бензофуоро(2,3-f)бензимидазол

(Резюме)

2-Аминометил-бензофуоро(2,3-f)бензимидазол (IX) получается двумя способами: гидразинолизом вещества XIII и гидролизом вещества XIV.

Вещества XIII и XIV получены путём конденсации 2,3-диамино-дибензофурана (X) хлоргидратами соответствующих N-ацилированных метилового 2-аминоацетимидата (XII, соответственно XV).

Показаны условия, при которых 2-аминометил-бензофуоро(2,3-f)бензимидазол (IX) селективно ацилируется в позиции экзотрициклического азота и таким образом получают соединения XIV и XX.

STUDIUL EFECTULUI CONDENSANT AL UNOR ADAOSURI ASUPRA SMOALEI ÎN PROCESUL DE PIROLIZĂ

P. KRÖBL, A. JAZIGIAN, I. TURBUȚIU ȘI C. PATANTYUS

Smoala de huiă este larg folosită ca liant la fabricarea electrozilor metalurgici. Comportarea smoalei în cursul procesului de piroliză — în etapa de coacere — are o influență hotărâtoare asupra calității electrozilor. Este de dorit reducerea cât mai accentuată a cantității de materii volatile în etapa de coacere. Această reducere se poate realiza cu ajutorul unor substanțe adăugate, care prezintă un efect condensant asupra hidrocarburilor din care este formată smoala. Este cunoscut că unele adaosuri anorganice prezintă o astfel de capacitate condensantă. Dintre acestea amintim AlCl_3 , MnCl_2 , H_3PO_4 și altele [1—10].

În lucrarea de față se prezintă rezultatele experimentale obținute în legătură cu efectul condensant al unor adaosuri anorganice (ZnCl_2 , AlCl_3 , KMnO_4 și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) asupra unei smoale de coacere, folosind ca metodă de lucru termogravimetria.

Partea experimentală. Smoala folosită la acest studiu are următoarele caracteristici: temperatura de inmuieră: $88,0^\circ\text{C}$, materii volatile: $59,8\%$, soluțiile în benzen: $74,8\%$, carbon liber: $24,8\%$, carbon coesificabil: $15,1\%$, cenușă: $0,36\%$.

Adaosurile anorganice au fost prin mojarare foarte bine omogenizate cu smoala.

Atât smoala cât și amestecurile de smoală-adaos au fost supuse degazării între $20-900^\circ\text{C}$ pe o termobalanță într-un creuzet de porțelan, folosind pentru fiecare determinare probe de circa 1 g. Încălzirea probelor s-a făcut cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. în atmosferă de gaz metan. Din pierderea de greutate a probelor în timpul încălzirii s-au determinat cantitățile de materii volatile degajate la orice temperatură, respectiv în diferitele intervale de temperatură. Din aceste date s-a evaluat cantitativ efectul diferitelor adaosuri asupra degajării materiilor volatile și s-a calculat scăderea materiilor volatile (gradul de condensare) în cazul utilizării adaosurilor respective. În legătură cu aceasta menționăm că în cazul clorurii de zinc, la calcularea gradului de condensare s-a luat în considerare și faptul că în timpul procesului de piroliză are loc o vaporizare a ZnCl_2 sau chiar a zincului rezultat în urma unui proces de reducere.

Efectul condensant al clorurii de zinc. S-a studiat prima dată efectul condensant al clorurii de zinc anhidru. În acest caz amestecul smoală cu 3% ZnCl_2 s-a obținut prin topirea componentelor în condiții anhidre. S-a constatat că efectul condensant al ZnCl_2 anhidru este destul de redus și se atinge un grad de condensare de numai 7% .

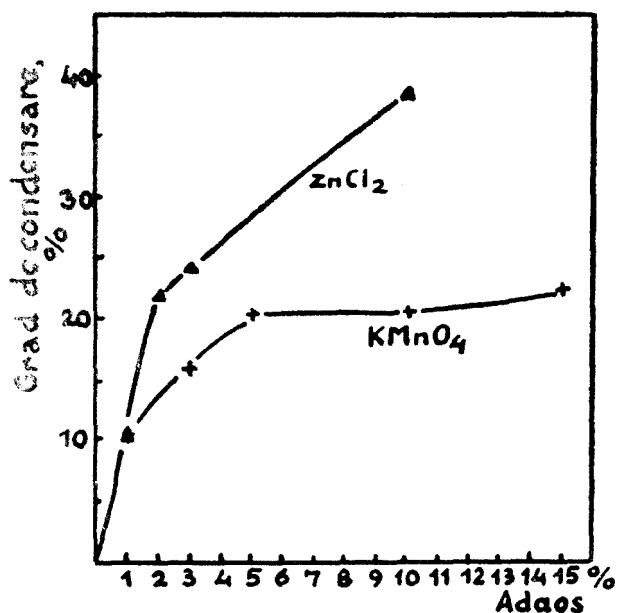


Fig. 1.

Din cele arătate mai sus reiese că apa joacă un rol important în acțiunea condensantă a $ZnCl_2$. Este probabil că în timpul pirolizei apa provoacă descompunerea unei părți din $ZnCl_2$, formându-se HCl , care cu $ZnCl_2$ anhidră formează complecși apă pentru a realiza condensarea hidrocarburilor.

În cazul probelor de smoală — $ZnCl_2$ obținute prin mojarare, gradul de condensare la același conținut de $ZnCl_2$ a crescut simțitor. S-a stabilit că în timpul mojarării clorura de zinc s-a hidratat, legând 0,5 — 0,6 moli de apă. În continuare s-a lucrat cu amestecuri obținute prin mojarare, până la hidratarea clorurii de zinc cu umiditatea din aer, până la nivelul de mai sus. Din tabelul 1 și 2 reiese că prin mărirea cantității de $ZnCl_2$ în amestec, crește și gradul de condensare. Din fig. 1. se vede că în timp ce un adaos de 3% $ZnCl_2$ în amestec ridică gradul de condensare la 23,8%, până atunci prin mărirea $ZnCl_2$ de mai mult de trei ori (10% $ZnCl_2$) gradul de condensare nici nu se dublează. Prin urmare în cazul folosirii $ZnCl_2$ ca agent condensant în practica industrială, nu este rațională folosirea a mai mult de 3—5% $ZnCl_2$.

Tabel 1

Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură, %

Interval de temperatură	Smoală + adaos										
	fără	ZnCl ₂				KMnO ₄					K ₂ Cr ₂ O ₇
		1%	2%	3%	10%	1%	3%	5%	10%	15%	
20—100°C	0.00	0.62	0.74	0.57	0.57	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.08
100—200°C	0.23	0.74	0.71	1.36	1.84	0.50	0.44	0.56	0.61	0.59	0.34
200—300°C	3.12	5.01	5.38	6.26	5.89	4.65	6.00	7.22	9.21	9.30	3.00
300—400°C	14.00	19.40	19.26	21.67	15.21	14.14	14.73	11.96	11.48	10.72	14.50
400—500°C	22.65	20.18	18.10	13.12	10.15	18.95	16.46	15.82	13.13	8.26	20.34
500—600°C	16.50	2.71	1.50	2.61	2.04	11.25	8.44	6.63	4.45	4.73	11.89
600—700°C	1.50	0.90	0.96	0.85	2.35	0.70	0.56	0.59	0.92	1.43	1.02
700—800°C	0.40	0.40	0.57	0.54	1.08	0.28	0.36	0.60	0.98	1.34	0.59
800—900°C	0.00	0.40	0.40	0.74	0.85	0.17	0.64	0.28	0.84	1.45	0.31
Total MV	58.40	52.80	46.70	46.16	42.28	51.28	47.57	44.20	42.16	38.28	51.79

Tabel 2

Grad de condensare realizat cu diferite adaosuri

	Smoala + adaos										
	fără	ZnCl ₂				KMnO ₄					K ₂ Cr ₂ O ₇
		1%	2%	3%	10%	1%	3%	5%	10%	15%	
Materii volatile total, %	58.40	52.80	46.70	46.16	42.30	51.28	47.57	44.20	42.16	38.28	51.79
Materii volatile total, % - % adaos volatil	58.40	51.80	44.70	43.16	32.30	adaosuri nevolatile					
Materii volatile recalculat, %	58.40	52.40	45.70	44.50	36.00	51.80	49.00	46.40	46.50	45.30	53.40
Scădere % de materii volatile (grad de condensare)	0.00	10.20	21.80	23.80	38.40	11.30	16.10	20.60	20.50	22.50	8.55

În ceea ce privește acțiunea clorurii de zinc, prin compararea rezultatelor din tabelul 2 reiese că smoala fără adaos degajă cea mai mare cantitate de materii volatile între 400—500 °C, în timp ce cu 3% ZnCl₂ în acest interval scade simțitor cantitatea de materii volatile, care între 300—400 °C crește pronunțat. Se constată că peste 600 °C, datorită îndepărtării mai ales a zincului metalic se observă o oarecare creștere în materii volatile degajate.

Din cele arătate reiese că în amestec smoală-ZnCl₂, prin ridicarea temperaturii peste 262 °C (temperatura de topire a ZnCl₂) se formează un amestec omogen și ZnCl₂ are o acțiune condensantă mai ales asupra acelor hidrocarburi aromatice care ar genera prin descompunerea lor formarea materiilor volatile între 400—600 °C, deoarece în acest interval de temperatură se manifestă cea mai vizibilă scădere a materiilor volatile.

Efectul condensant al clorurii de aluminiu anhidre. Clorura de aluminiu prezintă un efect condensant redus asupra hidrocarburilor care alcătuiesc smoala. Gradul de condensare realizat cu 3% AlCl₃ în amestec este de numai 6,6%, fiind mult inferior celui realizat cu 3% ZnCl₂.

Efectul condensant al KMnO₄. În cazul m-dinitrobenzenului [11—14] s-a stabilit că efectul condensant al acestuia se datorește unei dehidrogenări oxidative a unor hidrocarburi aromatice sub acțiunea grupărilor NO₂, prin formarea apei și m-nitranilinei. Pe baza acestor constatări s-a încercat utilizarea a doi oxidanți anorganici des folosiți în chimia organică. S-a ales prima dată KMnO₄, care s-a introdus în smoală în proporții de 1,3,5,10 și 15%. Rezultatele obținute sint trecute în tabelul 1 și 2.

Se constată că prin creșterea cantității de KMnO₄ în amestec de smoală-adaos are loc creșterea cantității de materii volatile degajate între 200—300 °C și reducerea simțitoare a volatilelor între 400—600 °C. Aceasta este în concordanță cu faptul că KMnO₄ în fază solidă se descompune termic între 200—300 °C și astfel își manifestă acțiunea dehidrogenantă oxidativă asupra hidrocarburilor care prin descompunerea lor (în lipsa KMnO₄) ar contribui la formarea volatilelor între 400—600 °C.

Din fig. 1, reiese că relația dintre gradul de condensare realizat și cantitatea de KMnO₄ folosit nu este liniară. Până la un conținut de 5% KMnO₄, efectul adaosului este mult mai accentuat decît între 5—10%.

Din tabelul 1 se observă că la creșterea cantității de KMnO₄ în amestec are loc o creștere a cantităților de materii volatile degajate peste 700 °C. În acest domeniu de temperatură începe oxidarea cocsului rezultat, sub acțiunea unor cantități foarte mici de aer care pătrund în cuptorul termobalanței, în care se circulă un curent de gaz metan. În lipsa KMnO₄, cocsul

nu se oxidează în atmosfera din cuptor. Manganul în coals accelerează procesele de oxidare a coalsului, ceea ce implică inconveniente serioase în utilizarea acestuia pe scară industrială. În condiții industriale nici în etapa de coacere sau de grafitare nu se poate evita complet pătrunderea unor cantități mici de aer în interiorul cuptoarelor, ceea ce atrage după sine arderea electrozilor în timpul fabricării lor, în prezența manganului prezent în coals.

Efectul condensant al $K_2Cr_2O_7$. $K_2Cr_2O_7$ manifestă o capacitate de condensare mult mai redusă în comparație cu $KMnO_4$. Astfel 3% $K_2Cr_2O_7$ în amestec cu smoală mărește gradul de condensare doar la 8,55% în timp ce aceeași cantitate de $KMnO_4$ — la 16,9%. Din tabelul 1 reiese că materiile volatile degajate în prezența $K_2Cr_2O_7$ pînă la 400°C în diferitele intervale de temperatură sînt cantitativ aproape identice cu cantitățile degajate în cazul smoalei fără adaos. Din aceste rezultate reiese că $K_2Cr_2O_7$ are un efect condensant peste 500°C, temperatură la care începe descompunerea lui termică. Pînă la această temperatură însă hidrocarburile apte pentru condensare în cea mai mare parte s-au volatilizat din sistem.

Concluzii. 1. Cel mai pronunțat efect condensant prezintă clorura de zinc parțial hidratată, urmată de $KMnO_4$, în timp ce $AlCl_3$ și $K_2Cr_2O_7$ prezintă un efect foarte redus.

2. Cu toate rezultatele pozitive obținute în cazul $KMnO_4$ aceasta prezintă unele inconveniente care fac imposibilă utilizarea lui ca agent de condensare în condiții industriale. Producții descompunerii $KMnO_4$ au un efect catalitic asupra oxidării electrozilor atât în procesul de fabricație cît și la locul de utilizare a acestora, în cuptoarele electrice.

3. Creșterea gradului de condensare cu creșterea cantităților de adaosuri nu este liniară.

(Intrat în redacție la 20 noiembrie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. M. D. Shariro, I. S. Alterman, *Koks i Khim.*, **1964** (9), 9.
2. D. McNeil, L. J. Wood, *Ind. Carbon and Graphite papers*, Conf. London, 1957, 162 (publ. 1958).
3. S. Yamada, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1200, 1313, 1318, 1330, 1524, 1528, 1533, 1544, 1858 (1959).
4. Brevet US. 2,864,760 (1958) (F. Croy): *Chem. Abstr.* **53**, P. 7563 a.
5. S. Sugiyama, M. Hara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **60**, 154 (1957).
6. Brevet Ger. 1,063,076 (1959) (Bergwerksverband G. m. b. H-Essen) *Chem. Zentr.* **1960**, 6615.
7. Brevet Brit. 918,175 (1963) Lane Brothers Ltd. Birmingham): *Chem. Zentr.* **1964**, 2270.
8. Brevet Jap. 4759 (1960) (Tokay Electrode Mfg. Co. Ltd).
9. Brevet Fran. 1,299,634 (1962) (Carbone Lorraine) *Chem. Abstr.* **59**, 3706b.
10. S. Yamada, *Fuel*, **41**, 409 (1962).
11. S. Yamada, *J. Chem. Soc. Japon. Chem. Sect.*, **62**, 1200 (1959).
12. S. Yamada, *Proc. of the 5-th Carbon Conf.*, 1963. p. 431.
13. P. Kröbl, A. M. Jazigian, N. Szeghő, I. Turbuțiu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem.*, **10** (2) 17 (1965).
14. P. Kröbl, A. M. Jazigian, I. Turbuțiu, N. Szeghő, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem.*, **11** (2) 21 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК
НА СМОЛУ В ПРОЦЕССАХ ПИРОЛИЗА

(Р е з ю м е)

Используя термогравиметрический метод, авторы установили, что частично гидратированные $ZnCl_2$ и $KMnO_4$ оказывают сильнейшее конденсирующее действие на коксовальную смолу в течение её пиролиза. Добавки $AlCl_3$ и $K_2Cr_2O_7$ оказывают более слабое действие. Установлено, что полученная степень конденсации зависит от количества использованных добавок, несмотря на то, что их соотношение не является линейным.

ON THE CONDENSING EFFECT OF SOME ADMIXTURES ON PITCH
IN PROCESSES OF PYROLISIS

(S u m m a r y)

By using the thermogravimetric method it has been established that $ZnCl_2$, partially hydrated, and $KMnO_4$ have the highest condensing effect on a coke pitch during its pyrolysis. The admixtures of $AlCl_3$ and $K_2Cr_2O_7$ have a far lower effect. It has been ascertained that the obtained condensation degree depends on the quantity of the used admixtures, though the relation between them is not linear.

STUDIUL EFECTULUI CONDENSANT AL m-DINITROBENZENULUI ASUPRA SMOALELOR DE DIFERITE PROVENIENȚE ÎN PROCESELE DE PIROLIZĂ

P. KRÖBL, I. TURBUTIC, C. PATTANTYUS, și A. JAZIGIAN

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că efectul condensant al m-dinitrobenzenului (MDB) asupra smoalei în procesul de piroliză în atmosferă inertă este influențat de cantitatea acestuia. Prin creșterea cantității de MDB adăugat la o smoală, crește gradul de condensare, ceea ce se manifestă prin scăderea cantității de materii volatile degajate.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute în legătură cu efectul condensant al MDB asupra unor smoale cu caracteristici diferite, folosind ca metodă de lucru analiza termogravimetrică.

Partea experimentală. Diferitele sorturi de smoale cu și fără adaos de MDB s-au supus pirolizei pe o termobalanță, în cuptorul căreia aerul a fost înlocuit cu gaz metan. Probele cu MDB aveau un conținut de 10% MDB. Viteza de încălzire a probelor a fost întotdeauna de 10°C/min.

Smoalele utilizate s-au obținut fie prin distilare în vid a unor gudroane de cocserie în laboratoarele noastre, fie smoale de cocserie obținute de la Combinatul Siderurgic și Căminic Hunedoara, dintre care unele au fost supuse distilării în vid. Studiul s-a extins și asupra bitumului de petrol, precum și asupra unor smoale obținute din gudron de semicocserie și din gudron de generator de gaz (de la Aleșd). Caracteristicile cele mai importante a smoalelor studiate sînt trecute în tabelul 1.

Din datele TG s-au calculat pentru fiecare probă (cu sau fără MDB) cantitățile de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperatură. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2.

În tabelul 3 se dau rezultatele experimentale globale, considerînd că întreaga cantitate de MDB se volatilizează pe parcursul procesului de piroliză.

Discutarea rezultatelor. Din tabelul 3 reiese că gradul de condensare obținut prin folosirea a 10% MDB în cazul smoalelor de cocserie variază între 28—38%. Aceasta denotă că MDB este un agent condensant foarte corespunzător și reduce simțitor cantitățile de materii volatile în procesele de piroliză.

Se constată de asemenea că între caracteristicile smoalelor (punct de înmuiere, materii volatile etc.) și gradul de condensare obținute cu 10%

Tabel 1

Caracteristicile smoalelor utilizate

Proba de smoală	Materii volatile %, determinate conform		Solubil în benzen, %	Temp. de înmuiere °C	Proba provine de la
	STAS	TG			
I	49,5	48,9	62,6	126	Cocserie
II	45,8	41,2	58,9	135	Cocserie
III	46,0	42,4	59,0	145	Cocserie
IV	59,2	55,0	73,4	88	Cocserie
V	52,8	48,9	66,7	117	Cocserie
VI	55,2	53,1	70,0	107	Cocserie
VII	51,2	46,7	68,1	120	Cocserie
VIII	61,2	59,3	75,0	81	Cocserie
IX	67,6	65,3	71,0	75	Gudron de generator-Aleşd
X	68,4	59,2	71,5	78	Gudron de semicocserie—Călan
Bitum de petrol	65,3	60,0	79,0		Rafinărie

MDB nu se manifestă o corelație strânsă. Aceasta este și explicabil, deoarece interacțiunea smoală-MDB este un proces complicat, smoala este formată dintr-un număr mare de hidrocarburi aromatice și este dificil a găsi o relație între efectul condensant al MDB și una din caracteristicile smoalei. Totuși din aceste date se pot trage unele concluzii:

a. În general cu creșterea punctului de înmuiere a smoalei crește și efectul condensant al MDB. Din tabelul 3 reiese că în cazul multor smoale se obține un grad de condensare cuprins între 32 și 36%.

b. MDB acționează mai mult asupra hidrocarburilor aromatice polinucleare cu greutate moleculară ridicată, care conțin în molecula lor atomi de hidrogen ușori oxidabili. Din tabelul 2 reiese că MDB acționează mai ales asupra acelor hidrocarburi aromatice care se volatilizează între 350—550°C. Cantitatea de materii volatile degajată în acest interval se micșorează simțitor în prezența MDB. Prin urmare efectul condensant al MDB va fi la acele smoale mai accentuat al căror conținut de materii volatile care se degajă în acest domeniu de temperatură este mai mare (raportat la cantitatea totală de materii volatile). Și în acest caz apar mici abateri, deoarece și structura hidrocarburilor aromatice polinucleare care alcătuiesc fracția respectivă prezintă importanță în privința efectului MDB.

c. Efectul condensant al MDB asupra smoalelor de semicocserie și de generator este mult mai redus. În cazul smoalei de semicocserie gradul de condensare este 21,70%, iar în cazul smoalei de generator de 22,9%. Probabil că aceste smoale au un grad de aromaticitate, mai redus, astfel că efectul condensant al MDB nu se poate manifesta.

d. MDB are o acțiune relativ puternică de condensare asupra bitumului de petrol (30,36%) datorită conținutului ridicat de asfaltene.

Materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură în % cu (b) și fără (a) 10% MDB

Proba de smoală	20—100°C		100—200°C		200—300°C		300—400°C		400—500°C		500—600°C		600—700°C		700—800°C		800—900°C		MV total, %	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
I	0,00	0,03	0,14	1,16	1,53	9,95	8,93	9,46	21,60	7,34	15,00	7,42	1,00	1,44	0,40	0,68	0,20	0,51	48,92	37,99
II	0,03	0,07	0,08	1,41	0,91	8,36	5,93	7,19	17,22	5,41	15,10	6,80	1,08	2,49	0,37	0,88	0,48	0,48	41,19	33,23
III	0,00	0,00	0,08	1,56	0,66	9,63	5,49	7,87	17,91	5,92	16,04	6,26	1,30	2,21	0,50	0,52	0,20	0,42	42,40	34,50
IV	0,00	0,00	0,17	0,82	1,54	10,89	15,60	11,29	20,00	7,40	13,20	8,75	1,60	2,58	0,30	0,79	0,20	0,37	54,96	42,89
V	0,00	0,08	0,02	1,25	1,78	9,12	10,36	9,06	17,13	10,39	17,40	6,38	1,30	1,99	0,50	0,59	0,30	0,51	48,86	39,37
VI	0,00	0,06	0,20	1,25	1,93	10,85	12,41	8,67	21,76	7,62	15,41	9,57	1,05	2,33	0,34	0,79	0,00	0,59	53,09	41,92
VII	0,00	0,00	0,08	0,84	1,11	9,94	6,26	9,87	12,80	8,65	24,08	6,10	1,76	2,00	0,37	0,70	0,28	0,50	46,74	38,60
VIII	0,00	0,00	0,22	1,30	3,26	13,09	16,49	13,51	21,61	10,40	15,92	7,74	1,34	1,51	0,25	0,41	0,23	0,22	59,32	48,33
IX (generator)	0,00	0,00	0,34	0,23	3,91	17,10	16,81	16,00	32,33	13,07	10,02	5,70	1,04	1,40	0,60	0,50	0,22	0,22	65,38	55,33
X (semicoes)	0,11	0,06	0,42	1,63	5,33	20,97	21,19	9,35	19,75	9,92	9,74	4,53	1,41	2,42	0,73	1,87	0,57	0,78	59,25	51,81
Bitum de petrol	0,00	0,10	0,90	2,16	4,82	16,50	15,24	9,32	19,55	6,70	17,00	9,94	2,04	1,54	0,37	0,77	0,10	0,60	60,00	47,63

Tabel 3

Gradul de condensare cu 10% MDB

Proba de smoală	Materii volatile totale, %		Materiile volatile totale — 10% MDB %	Materii volatile recalulate, %	Scădere de materii volatile, % (grad de condensare)
	fără	cu			
	10% MDB				
I	48,92	37,99	27,99	30,00	38,70
II	41,19	33,23	23,23	25,81	37,80
III	42,40	34,50	24,50	27,22	35,80
IV	54,96	42,89	32,89	36,60	33,40
V	48,86	39,37	29,37	32,63	33,20
VI	53,09	41,92	31,92	35,47	33,00
VII	46,74	38,60	28,60	31,80	31,90
VIII	59,32	48,33	38,33	42,59	28,53
IX	65,38	55,33	45,33	50,40	22,90
X	59,25	51,81	41,81	46,50	21,70
Bitum de petrol	60,00	47,63	37,63	41,80	30,30

Din rezultatele experimentale reiese că MDB este un agent de condensare foarte bun în cazul smoalelor de cocserie. Deoarece nici una din caracteristicile clasice ale smoalelor nu permit o descriere univocă din punct de vedere al utilizării acestora la fabricarea electrozilor siderurgici, după părerea noastră caracteristica cea mai semnificativă a smoalelor ar fi determinarea gradului de condensare în condiții standardizate ce se obține cu 10% MDB, Cu cât acest grad de condensare este mai ridicat, cu atât smoala constituie un liant mai corespunzător la fabricarea electrozilor metalurgici.

(Intrat în redacție la 3 decembrie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. P. Kröbl, A. M. Jazighian, I. Turbuțiu, N. Szeghő, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **11** (2), 21, (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ М-ДИНИТРОБЕНЗОЛА НА СМОЛЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПИРОЛИЗА

(Резюме)

Установлено, что м-динитробензол оказывает сильнейшее конденсирующее действие на коксовальные смолы и на нефтяной битум, в то время как его действие на полукоксовальные смолы является более слабым в процессах пиролиза. Процесс пиролиза изучался термogravиметрически в инертной атмосфере болотного газа.

ON THE CONDENSING EFFECT OF 1,3-DINITROBENZENE ON
VARIOUS PITCHES IN PROCESSES OF PYROLYSIS

(S u m m a r y)

It has been ascertained that during pyrolysis 1,3-dinitrobenzene has the strongest condensing effect on coke pitch and on oil bitumen, its effect on semi-coke pitch and on generator pitch being reduced. The pyrolysis process was followed thermogravimetrically in inert atmosphere of methane gas.

ERORI SISTEMATICE LA DETERMINAREA CROMULUI(III) PRIN RETITRAREA EXCESULUI DE COMPLEXON III

IOAN AL. CRIȘAN, MARIA GOCAN și VIORICA RUS

La efectuarea unei lucrări anterioare [1] s-a observat că, în anumite condiții, determinarea cromului (III) prin retitrarea excesului de complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) cu FeCl_3 în prezență de acid sulfosalicilic este afectată de o eroare sistematică. Reluând acest studiu pe baze statistice [2-4], s-au făcut determinări după următoarele procedee:

1. La soluția de Cr^{3+} se adaugă un exces cunoscut de complexon III, se aduce cu apă distilată la aproximativ 80-100 cm³, se fierbe timp de 2-5 minute, se tamponează cu 20 cm³ soluție tampon de pH = 5-6 (obținută dintr-o soluție 3% de acetat de sodiu, adusă la pH-ul necesar prin adaos de acid acetic glacial) și se retitrează excesul de complexon III cu o soluție 0,02 M de FeCl_3 (sare solidă solvită în HCl 0,1 M) până la virajul indicatorului de la violet deschis la roșu violet (în prezență de 2-3 picături acid sulfosalicilic 30%) (vezi tabelul 1).

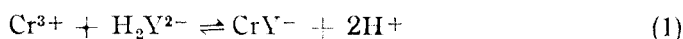
Tabel 1

\bar{C}_i mg Cr^{3+} /probă luat	\bar{V}_i cm ³ soluție de complexon III folosiți la titrarea după procedeu		
	1	2	3
1,34846	1,03	1,89	1,78
2,69692	1,91	2,60	2,44
4,04538	2,89	3,20	3,14
5,39384	4,06	3,87	3,76
6,74230	5,08	4,44	4,54
8,09076	6,02	5,10	5,20
9,43922	7,13	5,72	5,85
10,78768	8,12	6,37	6,67
12,13614	9,21	6,90	7,10
13,48460	10,03	7,63	7,69
Abaterea medie patratcă de selecție s	0,0282 cm ³	0,0195 cm ³	0,0196 cm ³

2. La soluția de Cr^{3+} se adaugă un exces cunoscut de complexon III, se tamponează cu 20 cm³ soluție tampon de pH = 5–6 (identică cu cea de la punctul 1), se fierbe 2–5 minute după diluare la 80–100 cm³ cu apă distilată, apoi se retitrează excesul de complexon III în mod identic. Rezultatele experimentale sînt date în tabelul 1, coloana 3.

3. La soluția de Cr^{3+} se adaugă soluție tampon de pH = 5–6 (identică), excesul cunoscut de complexon III, se fierbe timp de 2–5 minute (după diluare cu apă distilată la 80–100 cm³) și se retitrează excesul de complexon în același fel. Rezultatele obținute la titrări sînt date în tabelul 1, coloana 4.

Toate titrările au fost făcute cu aceeași soluție de complexon III, de titru cel mai probabil [5] egal cu $T = 0,00947675$ grame complexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/cm³. Deci funcția teoretică de titrare a cromului (III), calculată pe baza reacției de titrare :



este :

$$C_i = \frac{51,99 \cdot 0,00947675}{372,25} \cdot V_i \text{ g Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (2)$$

respectiv :

$$C_i = 1,3235 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (3)$$

Aici C_i este cantitatea de crom(III) aflată într-o probă de determinat, V_i este cantitatea de soluție de complexon III (exprimată în cm³) riguros necesară pentru cromul din soluție, 51,99 este masa atomică a cromului, iar 372,25 este masa moleculară a complexonului III.

Cu ajutorul datelor din tabelul 1, s-au calculat funcțiile practice de determinare a cromului prin retitrarea excesului de complexon cu clorură ferică în prezență de acid sulfosalicilic pentru toate cele trei procedee, împreună cu limitele benzii de dispersie a valorilor experimentale de la dreapta cea mai probabilă, folosind cunoscutele formule din statistica liniei drepte. Astfel, s-au obținut :

— pentru procedeul 1 :

$$\bar{C}_i = 0,117 + 1,316 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (4)$$

$$C_{\text{sup}} = 0,372 + 1,316 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (5)$$

$$C_{\text{inf}} = -0,138 + 1,316 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (6)$$

— pentru procedeul 2 :

$$\bar{C}_i = -2,806 + 2,142 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (7)$$

$$C_{\text{sup}} = -2,520 + 2,142 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (8)$$

$$C_{\text{inf}} = -3,092 + 2,142 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (9)$$

— pentru procedeul 3:

$$\bar{C}_i = - 2,544 + 2,0678 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (10)$$

$$C_{\text{sup}} = - 2,266 + 2,0678 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (11)$$

$$C_{\text{inf}} = - 2,822 + 2,0678 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (12)$$

(în toate cazurile s-a admis un nivel de semnificație de 0,001).

Dacă se compară acum funcțiile practice de titrare (4), (7) și (10) cu funcția teoretică de titrare (3), se vede imediat că numai funcția practică a procedurii I include în banda sa de dispersie [4] funcția teoretică de titrare, fapt care arată că numai această funcție practică de titrare estimează corect funcția teoretică de titrare și deci numai acest procedeu este lipsit de erori sistematice de analiză.

Compararea funcțiilor practice ale ultimelor două procedee cu funcția teoretică de titrare arată în același timp (fapt ce reiese ușor în evidență dintr-o reprezentare grafică a funcțiilor practice și a funcției teoretice), că în ultimele procedee se manifestă un fenomen de subtitrare, ce duce la erori sistematice de lucru. Este probabil că în toate cazurile în care soluția de crom (III) se fierbe cu soluția de complexon III în prezență de soluție de acid acetic și acetat de sodiu (indiferent de ordinea adăugării reactivilor), acetatul blochează ionii de Cr³⁺, formând acetati bazici de crom, care nu mai reacționează cu complexonul III nici la fierbere.

În concluzie, se impune ca determinarea cromului (III) să se facă prin fierberea numai a soluției Cr³⁺ cu soluția de complexon III și numai după fierbere să se tamponeze soluția. În acest caz, acetatul nu mai poate descompune CrY⁻ format și deci nu mai poate provoca erori sistematice în analiză. În cazurile în care se impune totuși folosirea unuia dintre ultimele două procedee (sau a altuia similar ca principiu), acestea se pot folosi numai cu condiția că se stabilește în fiecare caz concret funcția practică de titrare, în împrejurările concrete în care urmează a se lucra, iar calculul cantității de crom (III) din proba de analizat să se facă numai cu ajutorul funcției practice de titrare.

(Intrat în redacție la 6 decembrie 1971)

BIBLIOGRAFIA

1. I. Al. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului (III), aluminului (III) și cromului (III)*, Dizertație, Cluj, 1964.
2. I. Al. Crișan, L. Georgescu, V. A. Nechita, *Buletinul Institutului Pedagogic de 3 ani, Baia Mare, seria B*, 1969, 227.
3. I. Al. Crișan, *Statistica analizelor chimice* în: „Metode fizice de analiză în chimia analitică” (coordonator G. Baiulescu), Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1970, 6, 110—200.

4. I. Al. Crișan, „I-a Sesiune de comunicări în controlul statistic al calității produselor și statistică industrială. Săvinești, mai 1970”, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și petroliere, București, 1970, 2, 113–119.
5. I. Al. Crișan, E. M. Pică, V. Mihalca, G. Nonu, T. Corbeanu, M. Gocan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chemia*, 16, (2), 127 (1971).

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ОШИБКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХРОМА(III) ПУТЁМ ПЕРИТИТРОВАНИЯ ИЗБЫТКА КОМПЛЕКСОНА III (ТРИЛОНА Б)

(Резюме)

На основе функций определения, учитывая порядок прибавления реагентов, авторы выявили источник систематических ошибок при определении хрома (III) путём перититрования избытка комплексона III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) хлорным железом в присутствии сульфосалициловой кислоты. Во всех случаях, в которых раствор хрома (III) кипятится комплексом III в присутствии буферного раствора уксусной кислоты и уксуснокислого натрия, появляется подтитрование, благодаря образованию основных хромовых ацетатов, которые больше не реагируют в условиях работы с комплексом III. Следовательно, необходимо кипячение раствора комплексона III раствором хрома (III) и только затем можно произвести буферование до необходимого pH.

ERREURS SYSTÉMATIQUES DANS LA DÉTERMINATION DU CHROME(III) PAR RETITRAGE DE L'EXCÈS DE COMPLEXON III

(Résumé)

Sur la base des fonctions de détermination et en tenant compte de l'ordre dans lequel on ajoute les réactifs, on a mis en évidence une source d'erreurs systématiques dans la détermination du chrome (III) par retitrage de l'excès de complexon III (sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique) avec du chlorure ferrique en présence d'acide sulfosalicylique. Dans tous les cas où l'on porte à l'ébullition la solution de chrome (III) avec du complexon III en présence d'une solution-tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium, il se produit un sous-titrage dû à la formation des acétates basiques de chrome, qui ne réagissent plus dans les conditions de travail avec le complexon III. L'ébullition de la solution de complexon III avec la solution de chrome (III) s'impose donc, et ce n'est qu'ensuite qu'on peut pratiquer le tamponnage au pH nécessaire.

FUNCȚIA DE ECHIVALENȚĂ A SOLUȚIILOR LA DETERMINĂRI PRIN RETITRAREA EXCESULUI

IOAN AL. CRIȘAN, ELENA MARIA PICĂ, și MARIA GOCAN

În toate cazurile în care se fac determinări prin retitrarea excesului de reactiv, este necesar să se determine echivalența chimică dintre soluția de reactiv titrant și cea de reactiv care se adaugă în exces față de substanța titrată. Obișnuit această echivalență se face luându-se mai multe probe din soluția reactivului care se adaugă în exces, cu aceeași cantitate de reactiv, se titrează în condițiile metodei de lucru, din rezultatele obținute se calculează o medie și pe această bază se face echivalența celor două soluții. În asemenea cazuri se obține totdeauna un raport de echivalență mai mult sau mai puțin apropiat de echivalența reală a soluțiilor și abaterea întâmplătoare se multiplică în sens pozitiv sau negativ în funcție de cantitățile de reactant în exces titrate. Apare deci posibilitatea transformării unei erori întâmplătoare (principial inevitabile) într-o eroare sistematică, fapt cărui pînă în prezent nu i s-a acordat atenția cuvenită.

În cele de mai jos se prezintă un nou procedeu, bazat pe considerente statistice, cu ajutorul cărui se poate obține în practică raportul cel mai probabil de echivalență, care are avantajul că elimină posibilitatea transformării erorii întâmplătoare în eroare sistematică.

Fie mulțimea volumelor teoretice \mathfrak{V} de reactiv adăugat în exces, iar \mathfrak{V}_i un element oarecare al acestei mulțimi și fie V mulțimea volumelor de soluție titrată, iar V_i un element oarecare al ultimei mulțimi.

Definiția 1. Se numește funcție teoretică de echivalență chimică a două soluții relația (notată mai jos e) prin care un element al mulțimii V este pus în corespondență cu un element și numai unul al mulțimii \mathfrak{V} :

$$e: V \rightarrow \mathfrak{V} \quad (1)$$

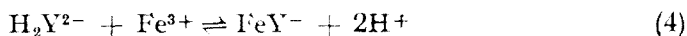
În majoritatea cazurilor funcțiile teoretice de echivalență chimică a soluțiilor sînt funcții lineare și deci se poate scrie:

$$\mathfrak{V}_i = e \cdot V_i \quad (2)$$

Expresia concretă se obține ușor considerând masele echivalente M_{exces} și M_{titrant} și titrurile T_{exces} și T_{titrant} , cu ajutorul regulei de trei simple:

$$\varphi_i = \frac{M_{\text{exces}} \cdot T_{\text{titrant}}}{M_{\text{titrant}} \cdot T_{\text{exces}}} \cdot V_{\text{titrant}} \quad (3)$$

Din formula (3) se vede că în expresia funcțiilor teoretice de echivalență chimică intervin parametri cu caracter aleator, deci se explică ușor posibilitatea transformării erorilor întâmplătoare în erori sistematice. În plus, nu se poate admite calculul funcției de echivalență numai pe baza considerării parametrilor din formula (3), deoarece orice eroare întâmplătoare sau sistematică comisă la determinarea acestor parametri se propagă și poate constitui o nouă sursă de erori sistematice. Din această cauză se impune verificarea modului în care se estimează în practică funcțiile de echivalență. De exemplu, în cele de mai jos se prezintă modul de estimare al funcției teoretice de echivalență chimică a soluției de complexon III (sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic, notată prescurtat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de masă molară 372,25) și a soluției de FeCl_3 . Această relație este necesară în multe cazuri practice de determinare a unor cationi cum sînt Al^{3+} , Cr^{3+} etc. prin retitrarea excesului de complexon III cu FeCl_3 . În cazul studiat titrul soluției de complexon III a fost $T_{\text{exces}} = 0,0072243$ g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^3$, iar $T_{\text{titrant}} = 0,00092423$ g $\text{Fe}^{3+}/\text{cm}^3$. Pe baza reacției de retitrare a excesului:



se poate scrie expresia concretă:

$$\varphi_i = \frac{372,25 \cdot 0,00092423}{55,85 \cdot 0,0072243} \cdot V_i \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

respectiv:

$$\varphi_i = 0,8527 \cdot V_i \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

Fie acum $\overline{\varphi}$ mulțimea volumelor practice de reactiv în exces, iar $\overline{\varphi}_i$ un element oarecare al acestei mulțimi și fie \overline{V} mulțimea volumelor practice de soluție titrată, iar \overline{V}_i un element oarecare al ultimei mulțimi.

Definiția 2. Se numește funcție practică de echivalență chimică a două soluții relația (notată mai jos e_n , a cărei expresie concretă depinde de numărul n de titrări din care se calculează) prin care un element oarecare al mulțimii \overline{V} este pus în corespondență cu un element și numai unul al mulțimii $\overline{\varphi}$

$$e_n: \overline{V} \rightarrow \overline{\varphi} \quad (7)$$

Este evident că majoritatea funcțiilor practice de echivalență chimică a soluțiilor sînt funcții lineare, deci și în acest caz se mai poate scrie:

$$\overline{\varphi}_i = e_n \cdot \overline{V}_i \quad (8)$$

Tabel 1

Expresiile concrete ale funcțiilor practice de echivalență se pot calcula în fiecare caz dat pe baza efectuării unor titrări ale soluției care se va adăuga în exces cu soluția titrantă, luându-se cantități crescătoare de soluție în exces. În tabelul 1 se dau rezultatele obținute în acest fel la titrarea unei soluții de complexon III cu FeCl₃ în prezență de 1 cm³ soluție 5% de acid sulfosalicilic, la pH = 1 în mediu de acid clorhidric. Cu ajuto-

\bar{V}_i cm ³ H ₂ Y ²⁻ luat	\bar{V}_i cm ³ Fe ³⁺ folosit
1,00	
1,00	1,275
2,00	2,435
3,00	3,620
4,00	4,805
5,00	5,975
6,00	7,160
7,00	8,335
8,00	9,440
9,00	10,620
10,00	11,815

rul datelor din tabelul 1, folosind cunoscutele formule din statistica liniei drepte [1-3], adaptate la cazul studiat:

$$e_n \cdot \bar{V}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{V}_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i - \sum_{i=1}^n \bar{V}_i \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i \cdot \bar{V}_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n \bar{V}_i\right)^2} \quad (9)$$

$$e_n = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i \cdot \bar{V}_i - \sum_{i=1}^n \bar{V}_i \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n \bar{V}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n \bar{V}_i\right)^2} \quad (10)$$

(aici $e_n \cdot \bar{V}_0$ este ordonata la origine a dreptei celei mai probabile, care în absența erorilor sistematice nu se deosebește semnificativ de zero) s-a calculat funcția de echivalență chimică dintre soluția de complexon III și cea de FeCl₃:

$$\bar{V}_i = -0,096966 + 0,85475 \cdot \bar{V}_i \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (11)$$

și abaterea medie pătratică de selecție:

$$s = 4,2426 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Fe}^{3+} \quad (12)$$

Admițând un nivel de semnificație de $Q = 0,05$ pentru care valoarea parametrului Student este: $t_{k=1, Q=0,05} = 12,75$, s-au calculat limitele benzii de dispersie a rezultatelor individuale în jurul dreptei celei mai probabile:

$$\bar{V}_{\text{sup}} = 0,10121 + 0,85475 \cdot \bar{V}_i \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (13)$$

$$\bar{V}_{\text{inf}} = -0,09272 + 0,85475 \cdot \bar{V}_i \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad (14)$$

Se vede că pe întregul domeniu al biuretei banda de dispersie a funcției practice include funcția teoretică de echivalență, deci funcția practică

nu se deosebește semnificativ de funcția teoretică de echivalență [3]. Această funcție practică a fost folosită la determinarea complexometrică a aluminiului [4].

(Intrat în redacție la 6 decembrie 1971)

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

1. I. Al. Crișan, *Statistica analizelor chimice* în: „Metode fizice de analiză în chimia analitică (coordonator G. Baiulescu), Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1971, 6, 110—200.
2. I. Al. Crișan, L. Georgescu, A. V. Nechita, *Buletinul Institutului Pedagogic de 3 ani, Baia Mare, seria B, 1969, 227.*
3. I. Al. Crișan, *I-a Sesiune de comunicări în controlul statistic al calității produselor și statistică industrială. Săvinești, mai 1970, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și petroliere, București, 1970, 2, 113—119.*
4. I. Al. Crișan, E. M. Pică, *Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie analitică, Brașov-România, 22-26 septembrie 1971, 2, 247.*

ФУНКЦИЯ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ РАСТВОРОВ В ОПРЕДЕЛЕНИЯХ ПУТЁМ ПЕРЕТИТРОВАНИЯ ИЗБЫТКА

(Резюме)

Приводится новый статистический метод и вводится понятие функции химической эквивалентности (теоретической и практической) для установления эквивалентности двух растворов. Метод применим ко всем случаям определения путём перетитрования избытка и устраняет возможность превращения случайных ошибок в систематические ошибки при установлении отношения химической эквивалентности двух растворов.

LA FONCTION D'ÉQUIVALENCE DES SOLUTIONS DANS LES DÉTERMINATIONS PAR RETITRAGE DE L'EXCÈS

(Résumé)

On présente un procédé statistique nouveau et l'on introduit la notion de fonction d'équivalence chimique (théorique et pratique), pour établir l'équivalence de deux solutions. Le procédé est applicable à tous les cas de détermination par retitrage de l'excès et il écarte toute possibilité de transformation des erreurs fortuites en erreurs systématiques dans la détermination du rapport d'équivalence chimique de deux solutions.

RECENZII

Fritz Umland, Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildern, (Teoria și aplicațiile practice ale complexanților), Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971, 759 pagini, 22 figuri și 34 tabele. Volumul 9 al seriei „Methoden der Analyse in der Chemie”.

Importanța reacțiilor prin formare de complecși în chimia analitică a crescut mult în ultimele decenii. Realizarea unor procedee analitice de mare sensibilitate și selectivitate se bazează de multe ori pe aplicarea unor reacții de complexare.

Lucrarea profesorului Umland conține 6 capitole. Primul capitol discută problemele de bază ale chimiei combinațiilor complexe; următoarele patru discută utilizarea liganzilor generatori de chelați în analiza gravimetrică, în titrimetrie, spectrofotometrie și fluorimetrie. Ultimul capitol conține câteva tabele rezumative și o bibliografie cu 2 456 indicații.

Teoria formării combinațiilor complexe este discutată la un nivel elementar nefiind abordate teoriile moderne (teoria cimpului de liganzi) decât sub aspect calitativ. Nu se discută probleme structurale care determină stabilitatea complexelor. Este o deficiență a lucrării deoarece în privința aplicațiilor practice se rezumă numai la domeniile anuntite, rămânând neabordate problemele utilizării generatorilor de complecși în chimie electroanalitică, cromatografie, schimb de ioni, etc. Meritul lucrării constă în indicarea unui număr mare de procedee analitice foarte bine alese. Pe lângă descrierea metodelor se dau referiri critice asupra domeniilor de aplicare, a eliminării

ionilor jenanți, respectiv asupra posibilităților de separare. Tabelele de la sfârșitul cărții înlesnesc orientarea în alegerea metodelor, a reactivilor, inclusiv formulele acestora.

Cartea, prin publicarea unui număr considerabil de metode analitice, prin expunerea critică a posibilităților de aplicare, este un ajutor prețios chimiștilor care lucrează în domeniul chimiei analitice a metalelor.

L. KÉKÉDY

W. Simon și T. Clerc, Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971.

Cartea urmărește în primul rând scopuri didactice. Prin prezentarea unor exemple adecvate cititorul este ajutat la însușirea acelor cunoștințe practice prin care va putea să execute cercetări de structură aplicând metodele cele mai moderne ca spectroscopia în UV și IR, rezonanța magnetică nucleară și spectroscopia de masă. Subiectul cărții este din cele mai importante, deoarece alături de spectroscopie în UV și IR, aparatele RMN și spectroscopia de masă pătrund printre instrumentele pe care chimistul le utilizează zilnic. Cartea cuprinde o serie de tabele care conțin și relații, fiind utilizabile pentru fiecare metodă în parte.

Cartea reprezintă de fapt realizarea concepției preconizate de Silvestein și Bassler. O serie de tabele corelative nu sînt comentate separat, autorii bazându-se probabil pe cunoașterea anticipată a teoriilor ce stau la baza acestor relații. Tabelele care conțin spectrele de UV, IR și RMN, se ocupă și cu dependența dintre spectre

și structura fină. Pentru ca cititorul să-și însușească cât mai bine aplicațiile practice ale metodei, cartea conține separat un mic caiet cu 50 de exemple practice, de îndrumare în utilizarea tabelelor. Aceasta ridică mult valoarea de utilizare a lucrării.

Cartea reprezintă o inițiativă deosebit de valoroasă, un auxiliar foarte util în munca modernă de cercetare.

MARIA MIOȘCU

R. Beicher, A. J. Nutten, A. M. G. Macdonald, **Quantitative Inorganic Analysis**, III, Ed. Butterworths, London, 1970, 425 p.

Lucrarea corespunde unui curs de analiză anorganică cantitativă pentru uzul studenților din universități și colegii tehnice.

Cartea cuprinde cinci mari capitole. Cap. I descrie aparatura și tehnica de laborator; Cap. II, după o scurtă prezentare a unor probleme generale (procese de precipitare, formarea precipitatelor, contaminarea pre-

cipitatelor, filtrarea, spălarea, etc.), cuprinde determinarea unor anioni (clorură, sulfat) și cationi (fier, aluminiu, magneziu etc.). Se descrie pe scurt și analiza prin electrodepunere precum și câteva determinări.

Cap. III, analiza titrimetrică atât în apă cit și în solvenți neapoși; Cap. IV descrie analiza colorimetrică și spectrofotometrică prin absorbție atomică; Cap. V. se ocupă de unele metode electroanalitice (potențiometriă, coulometria și polarografia), iar capitolul VI cuprinde atât analiza unor produși industriali (oțeluri, alame) și naturali (calcar și feldspat) cit și unele apendice (aplicațiile statisticii în chimie, folosirea vaselor de platină, tabele).

Din lucrare se desprind două aspecte: proporția bine aleasă între cele mai folosite metode de analiză chimică și fizico-chimică precum și menționarea noilor dezvoltări din chimia analitică care sînt specificate și bibliografic (la sfîrșitul fiecărui capitol).

Cartea reprezintă un prețios îndreptar pentru studenții care urmează să învețe bazele analizei cantitative.

C. LITEANU

**A treia Conferință națională
de chimie analitică**

Între 22 și 26 septembrie 1971 au avut loc la Brașov lucrările celei de a III-a Conferințe naționale de chimie analitică. Conferința, patronată de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a oferit un minunat prilej de confruntare științifică și de discuții fructuoase. Ședința festivă de deschidere a fost onorată de prezența ministrului industriei chimice, inginer **Mihai Florescu**, care a prezentat o interesantă conferință despre rolul chimiei analitice în dezvoltarea industriei chimice moderne. Conferința a fost salutăată de reprezentanții Ministerului Învățămîntului, a Consiliului național al inginerilor și tehnicienilor, a autorităților locale de partid și de stat, precum și de reprezentantul IUPAC prof. dr. **W. Kemula** din Varșovia.

La plenara festivă de deschidere s-au ascultat cu interes expunerile: *Dezvoltarea chimiei analitice în România* de prof. **G. Popa** (Universitatea din București) și *Despre unele aspecte ale cromatografiei cu gradienti a soluțiilor* de prof. **C. Liteanu** (Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj). Lucrările propriu-zise au decurs pe trei secții, în fața fiecărei secții fiind prezentate un număr mare de comunicări interesante și anume: în secția de metode electrochimice—46 lucrări, la cele două secții de metode optice—117 lucrări, la secția de metode de separare—83 de lucrări. Zilnic s-au expus conferințe plenare, axate pe problemele moderne ale chimiei analitice de către oameni de știință cu renume mondial: **I. P. Alimarin** (Moscova), **H. A. Iaitinen** (Urbanda, S.U.A.), **E. Pungor** (Budapesta),

W. Kemula (Varșovia), **R. Belcher** (Birmingham), **G. Valensi** (Poitiers, Franța), **R. A. Chalmers** (Aberdeen). S-au expus trei conferințe plenare pe secții tratînd următoarele subiecte: *Metode de acces electrochimic și calcul numeric al constantelor de stabilitate ale policomplexilor* (**C. Luca**, Universitatea din București și **G. Berthon**, Universitatea din Poitiers, Franța), *Funcții analitice* (**I. A. I. Crișan**, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj) și *Determinarea oxigenului, azotului și hidrogenului din metale neferoase* (**G. Kraft**, Frankfurt am Main, R.F.G.). A avut loc totodată o discuție la masă rotundă pe tema „Perfecționarea cadrelor de chimiști analiști”, cu participarea specialiștilor din țară și străinătate. Un bogat program cultural-artistic a asigurat folosirea plăcută a timpului liber dintr-un totodată invitațiilor străini prilejul de a cunoaște frumusețile țării noastre, monumente de artă, muzee.

Unele firme producătoare de aparatură analitică au expus aparate moderne electrochimice și de cromatografie. Organizarea a fost exemplară din toate punctele de vedere, și sperăm că participanții s-au întors acasă cu cele mai bune impresii.

Scopul conferințelor științifice este în primul rînd acela de a crea contacte personale între cercetători din diferite instituții atît pe plan național, cit și internațional, de a vehicula schimbul de idei, orientarea în preocupări, asigurarea unui orizont mai larg asupra principalelor direcții de dezvoltare în specialitatea respectivă. Privită și sub aceste aspecte, putem considera că această conferință a fost reușită, deși tematica a fost încă mult prea variată pentru a putea să asigure o abordare mai profundă a proble-

melor expuse. Credem că pe viitor acest deziderat va putea fi realizat atât prin delimitarea mai strinsă a domeniilor, cât și prin cadrul organizatoric oferit discuțiilor. Ne gândim la necesitatea existenței unor săli-cluburi puse la dispoziția participanților pentru discuții personale directe.

Remarcăm cu recunoștință sprijinul diferitelor instituții și organe de stat în organizarea conferinței, în special al Ministerului Industriei Chimice, prin asigurarea, între altele, a apariției, încă înaintea conferinței, a tuturor lucrărilor care urmau să fie expuse. Conferințele plene vor apare sub îngrijirea unei edituri din străinătate.

Membrii Catedrei de chimie analitică a universității noastre au expus un număr mare de lucrări (49) apreciate de către participanți. Contribuind totodată la munca de organizare a conferinței, ei au adus un real aport la reușita acesteia, fapt care credem că se reflectă și prin aceea că cea de a IV-a Conferință Națională de Chimie Analitică a ales drept sediu Clujul.

I. KÉKÉDY

A doua Conferință a societății ungare de chimie pe tema „Unele aplicații ale chimiei fizice” Veszprém, Ungaria
2-6 august 1971

Conferința privind unele aplicații ale chimiei fizice în chimia analitică, tehnologică și farmaceutică, a fost organizată de Secția de Științe chimice a Academiei Ungare de Științe în cooperare cu Societatea Slovacă de Chimie și cu Societatea Ungară de Farmacie.

Participarea la această conferință a fost numeroasă, cuprinzând cercetători din aproape toate țările Europei. Din România a participat ca delegat conf. dr. Gavril Niac (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj) trimis pe contul Ministerului Învățământului, asistent Iovanca Haiduc, (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj) și șef de lucrări Andrei Biro (Universitatea Al. I. Cuza, Iași) trimiși pe cont propriu pe baza recomandării Ministerului Învățământului.

Festivitatea de deschidere a conferinței a avut loc în aula universității. La deschidere au fost prezentate următoarele conferințe plene:

— E. Pungor (Ungaria), *Electrozi ion-selectivi*;

— T. Bliekle (Ungaria), *Rezultate noi în chimia tehnologică*;

— G. Takács (Ungaria), *Situația actuală și tendințele tehnologiei farmaceutice. În timpul desfășurării lucrărilor au fost prezentate conferințe plene pe secții:*

— D. W. Simon (Elveția), *Elucidarea structurii combinațiilor organice prin aplicarea combinată a metodelor instrumentale de analiză.*

— J. F. K. Huber (Olanda), *Aplicarea rezultatelor recente ale cromatografiei lichide în analiza chimică.*

— M. Kuhnert-Brandstätter (Austria), *Termomicroscopia, o metodă de bază în cercetarea polimerismului.*

— I. Sajó (Ungaria), *Bazele fizico-chimice ale determinării compoziției prin măsurarea temperaturii.*

— M. Karach (Ungaria), *Chimia tehnologică, o știință.*

— P. Le Goff (Franța), *Aplicarea patului fluidizat în electrochimie.*

— P. G. Romankov (U.R.S.S.), *Cinetica proceselor de transfer de masă în paturi fluidizate.*

— R. Huttenrauch (R.D.G.), *Progrese în industria farmaceutică.*

— Z. Mészáros (Ungaria), *Cercetarea farmaceutică și științele vecine.*

Lucrările prezentate la conferință au apărut în două volume de „Proceedings”, de aproximativ 1500 pagini, volume puse la dispoziția participanților la conferință înaintea începerii acesteia.

Activitatea conferinței s-a desfășurat în cadrul a trei secții:

1. Aplicarea chimiei fizice în chimia analitică;

2. Aplicarea chimiei fizice în chimia tehnologică;

3. Aplicarea chimiei fizice la obținerea substanțelor farmaceutice.

Lucrările din Secția I au fost împărțite în subsecții:

— problemele analizei instrumentale;

— analiza farmaceutică instrumentală și cercetarea stabilității produșilor farmaceutici;

— simpozion electroanalitic;

— simpozion de oscilometrie;

iar cele din Secția 2-a în:

— operații;

— procese;

— procedee.

Participanții la conferință din România au prezentat lucrările: *Crioscopia cu camfor prin analiza termodiferențială* de S. M a g e r și G. N i a c (Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, în engleză), *Cercetarea derivatografică a unor complecși N-fenil-2-tiocarbamoil-dimedonici* de R. M o c a n u, A. B i r o, și S. F i ș e l (Univ. Al. I. Cuza, Iași, în germană) și lucrarea *Despre dependența potențial-timp a electrozilor de paladiu și utilizarea lor la titrarea redox automată* de C. L i t e a n u și I. H a i d u c (Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, în engleză). Lucrările au fost primite cu interes și au fost discutate în ședința secției și între participanți.

În perioada conferinței a fost organizată și o expoziție de aparate de laborator, la care au participat firmele din R.P.U. (derivatografe, pH-metre, electrozi ioni-selectivi, polarografe etc), Carlo Erba (cromatografe pentru analiza organică), Radiometer (titra-toare automate, pH-metre) Finnegan Instruments și altele.

Conferința de Chimie Fizică Aplicată de la Veszprem, bine organizată, cu o tematică de mare actualitate, a prilejuit un schimb util de opinii și informații științifice.

IOVANCA HAIDUC



Intreprinderea Poligrafică Cluj 34/1972

În cel de al XVII-lea an de apariție (1972) *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 XVII году издания (1972) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит следующие 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 XVII-me année de publication (1972) 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).

43869